

## DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Pt-N OBTENIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA BIOMÉDICA

**DEPOSIIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Pt-N OBTENIDOS POR MAGNETRON  
SPUTTERING PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA BIOMÉDICA.**

**PAOLA LÓPEZ ESTRADA**

**Trabajo de Grado presentado para optar por el título de Ingeniera de Materiales**

**Director**

**Héctor Sánchez Stepha PhD**

**Co-Director**

**Julio Cesar Caicedo PhD**

**Grupo: Recubrimiento Duros y Aplicaciones Industriales**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES  
RECUBRIMIENTOS DUROS Y APLICACIONES INDUSTRIALES RDAI  
SANTIAGO DE CALI, 2017**

Aprobado por el comité de trabajos de grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad del Valle para otorgar el título de Ingeniero de Materiales

---

HECTOR SANCHEZ STEPHA

Director del trabajo de grado

---

Jurado

---

Jurado

Santiago de Cali, enero 22 de 2018

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por ser mi apoyo día tras día, brindarme la fortaleza y sabiduría para afrontar los problemas que se presentaron a lo largo de mi carrera y así lograr mis metas y sueños propuestos.

A mi mamá que, aunque hoy no se encuentre a mi lado, sigue siendo mi motor y ejemplo de vida.

A mi familia por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida.

A mis amigos, mi novio y compañeros de trabajo quienes me aceptan con mis errores, me ayudan a mejorar y me brindan su amistad.

Al laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales RDAI, el cual fue una fuente de conocimiento para lograr diversos objetivos a lo largo de mi carrera.

A Juan Manuel González, Carolina Ortega y Álvaro Enrique Gómez, por compartir su conocimiento, disponer de su tiempo y recursos para el desarrollo de esta tesis.

Al profesor Julio Caicedo por brindarme su acompañamiento y conocimientos.

A Irvin Castro y al Tecnoparque SENA nodo Cali, por su disposición para ayudarme a tomar las micrografías SEM, el mapeo químico con el SEM.

A la Universidad del Valle, la escuela de Ingeniería de Materiales, Bienestar Universitario y Fundación Universidad del Valle por brindarme su apoyo y la oportunidad de formarme y crecer académicamente durante estos años.

## TABLA DE CONTENIDO.

AGRADECIMIENTOS .....	4
RESUMEN .....	12
INTRODUCCIÓN .....	13
ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE .....	14
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	18
REFERENCIAS .....	19
OBJETIVOS .....	20
OBJETIVO GENERAL .....	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO .....	21
1.1 GENERALIDADES DE PELÍCULAS DELGADAS .....	21
1.2 REQUERIMIENTOS EXIGIDOS EN EL SISTEMA RECUBRIMIENTO/ SUSTRATO .....	22
1.2.1 CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS .....	22
1.2.2 CRECIMIENTO DE CAPAS CONTINUAS .....	24
1.3 MÉTODO DE DEPOSICIÓN .....	26
1.3.1 PROCESO DE SPUTTERING .....	26
1.3.2 BASES FÍSICAS DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA .....	27
1.3.3 SPUTTERING BIAS .....	27
1.3.4 SPUTTERING DC .....	28
1.3.5 SPUTTERING MAGNETRÓN .....	29
1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	30
1.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	31
1.4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS) .....	32
1.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	33
1.4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM-EDS) .....	34
1.4.5 ANÁLISIS SUPERFICIAL .....	34
1.4.6 PROPIEDADES MECÁNICAS: NANOINDENTACION .....	36
1.4.7 RAYADO .....	37
1.4.8 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS .....	38
1.4.9 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN .....	40
1.4.10 PROPIEDADES BIOCOMPATIBLES. ....	42
REFERENCIAS CAPÍTULO 1 .....	43

<b>CAPITULO 2: METODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES</b>	46
2.1 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS	46
2.2 DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS	46
2.3 PERFILOMETRIA	47
2.4 Microscopia Electrónica de Barrido SEM-EDS	48
2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: Estructura Cristalina	48
2.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X: Composición química	49
2.7 NANOINDENTACIÓN Y RAYADO	49
2.8 PIN ON DISK (BOLA SOBRE DISCO): Propiedades Tribológicas	50
2.9 CORROSIÓN POR MEDIO DE CURVAS DE POLARIZACIÓN TAFEL	50
2.10 Tensión SUPERFICIAL (ÁNGULO DE MOJADO)	51
2.11 BIOCOMPATIBILIDAD	52
<b>CAPÍTULO 3: ANÁLISIS Y RESULTADOS</b>	53
3.1 DIFRACCION DE RAYOS X: ESTRUCTURA CRISTALINA	53
3.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA	54
3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	54
3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)	56
3.3 ESTUDIO SUPERFICIAL: ESPESOR, RUGOSIDAD Y ESFUERZOS RESIDUALES	57
3.4 NANOINDENTACION Y RAYADO	59
3.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS	59
3.4.2 ADHESIÓN	62
3.6 CORROSIÓN POR MEDIO DE CURVAS DE POLARIZACIÓN TAFEL	69
3.7 ANALISIS DE BIOCOMPATIBILIDAD	71
3.7.1 Tensión SUPERFICIAL (ÁNGULO DE MOJADO)	71
3.7.2 CRECIMIENTO CELULAR	73
REFERENCIAS CAPITULO 2 Y CAPITULO 3	75
<b>CONCLUSIONES</b>	77
<b>PERSPECTIVAS</b>	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectro Raman representativo (con picos de segundo y tercer orden) de PtN. Las mediciones se realizaron a 0,1 MPa y 300 K después de un enfriamiento de 55 GPa [9].	14
<b>Figura 2.</b> Difracción de rayos x para el PtN a diferentes presiones [9].	15
<b>Figura 3.</b> Análisis de la ecuación de estado. Volumen por átomo para la PtN observada en comparación con el volumen de Pt puro y Pt + 1/2N <sub>2</sub> [9].	15
<b>Figura 4.</b> Espectros AES para películas crecidas por ablación de platino en: (a) ultra alto vacío; (b) a P <sub>N</sub> = 100 mTorr [10].	15
<b>Figura 5.</b> Estructuras de energía de bandas para las siete fases de PtN a lo largo de los puntos de simetría altos, calculados utilizando el método de MBJ-GGA a presión ambiente La línea de negro horizontal discontinua representa el nivel de Fermi (a) WZ, (b) WC, (c) RS, (d) PbO, (e) NiAs, (f) CsCl, (g) ZB [13].	17
<b>Figura 6.</b> Características del sistema recubrimiento/sustrato, mostrando las propiedades exigidas para cada región del conjunto [6].	22
<b>Figura 7.</b> Etapas de crecimiento de la película delgada mediante técnicas de fase vapor [6].	23
<b>Figura 8.</b> Modelo de Volmer-Weber [6].	23
<b>Figura 9.</b> Modelo de Frank-van der Merwe [6].	23
<b>Figura 10.</b> Modelo de Stranski-Krastanov [6].	23
<b>Figura 11.</b> Zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura [6].	24
<b>Figura 12.</b> Diagrama de Thornton, microestructura de las capas en función de la temperatura reducida (T/T <sub>fus</sub> ) para diferentes presiones de Sputtering [6].	26
<b>Figura 13.</b> a) Sistema de deposición Sputtering; b) Etapas del proceso Sputtering [6].	27
<b>Figura 14.</b> Interacción de partículas energéticas de dimensión atómica con una superficie sólida [9].	27
<b>Figura 15.</b> Esquema de un sistema sputtering diodo DC [6].	29
<b>Figura 16.</b> Esquema de la configuración de los electrodos en el magnetron Sputtering plana [6].	29
<b>Figura 17.</b> Magnetron sputtering AJA ATC 1500, laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales-RDAI, Universidad del Valle. (RDAI)	30
<b>Figura 18.</b> Resolución analítica vs rango de detección [11].	31
<b>Figura 19.</b> Difracción de rayos x sobre planos de átomos [13]	31
<b>Figura 20.</b> (a) Proceso del fotoelectrón (izquierda) y de excitación de barrera posterior (derecha) con los niveles de energía electrónica (estados estacionarios), (b) Espectro XPS obtenidos de una oblea de silicio que contiene un óxido de superficie analizado bajo radiación Mg-K $\alpha$ [16].	33
<b>Figura 21.</b> Esquema del espectro Raman, que muestra la línea Rayleigh, que muestra la dispersión Anti-Stokes y Stokes [17].	34
<b>Figura 22.</b> Perfil de una muestra de longitud L y altura z tomada con un perfilómetro [19].	35
<b>Figura 23.</b> Curva carga-descarga para el ensayo de nanoindentación [25]	37
<b>Figura 24.</b> Desarrollo de la fricción en el tiempo [28].	38
<b>Figura 25.</b> Mecanismos de corrosión presentes en recubrimientos [34].	40
<b>Figura 26.</b> Diagrama de polarización para un acero al carbono [38].	41
<b>Figura 27.</b> Curva de Log P vs tiempo.	46

<b>Figura 28.</b> Perfilómetro KLA Tencor AlphaStep-D120 perteneciente al grupo de investigación RDAI de la Universidad del Valle.....	47
<b>Figura 29.</b> Determinación del ángulo de mojado por medio del software meazure.....	51
<b>Figura 30.</b> a) Patrón de difracción de Rayos X de los recubrimientos b) Deconvolución de la señal correspondiente al pico 222 del Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM. ....	53
<b>Figura 31.</b> Espectro EDS para las películas de Pt-N a) Flujo de nitrógeno 0.25 SCCM b) Flujo de nitrógeno 0.50 SCCM c) Flujo de nitrógeno 0.75 SCCM. ....	55
<b>Figura 32.</b> Espectros de baja resolución obtenidos por XPS a) Platino b) Pt-N nitrógeno 0.75 SCCM. ....	56
<b>Figura 33.</b> Espectro de baja resolución obtenido por XPS para la película de platino. ....	56
<b>Figura 34.</b> Espectros de alta resolución obtenidos por medio de XPS para las películas de Pt-N. a) c) e) Pt-N nitrógeno 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM respectivamente b) d) f) pico de nitrógeno para flujos de 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM respectivamente.....	57
<b>Figura 35.</b> Rugosidad promedio (Ra) y Rugosidad promedio (Rq) en función de los recubrimientos de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.....	58
<b>Figura 36.</b> Esfuerzos residuales calculados por el modelo de Stoney para los recubrimientos de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.....	59
<b>Figura 37.</b> Dureza obtenida para los recubrimientos depositados a diferentes flujos de nitrógeno.....	60
<b>Figura 38.</b> Izquierda: Dureza (H), Derecha: Módulo de elasticidad (E) obtenidos para los recubrimientos a diferentes flujos de nitrógeno.....	61
<b>Figura 39.</b> Resistencia a la deformación plástica para para los recubrimientos de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.....	61
<b>Figura 40.</b> Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de platino, microscopia óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista.....	62
<b>Figura 41.</b> Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM, microscopia óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista. ....	63
<b>Figura 42.</b> Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.50 SCCM, microscopia óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista. ....	64
<b>Figura 43.</b> Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM, microscopia óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista. ....	65
<b>Figura 44.</b> Coeficientes de fricción obtenidos para la muestra de acero AISI 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.....	66
<b>Figura 45.</b> Micrografías SEM para la superficie desgastada del acero AISI 316L a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X. ....	67
<b>Figura 46.</b> Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X. ....	67
<b>Figura 47.</b> Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0,25 SCCM a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X.....	68
<b>Figura 48.</b> Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0,50 SCCM a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X.....	68



<b>Figura 49.</b> Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0,75 SCCM a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X. ....	68
<b>Figura 50.</b> Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos de Pt y Pt-N <sub>x</sub> depositados sobre sustratos de acero AISI 316L a diferentes flujos de nitrógeno. ....	69
<b>Figura 51.</b> Micrografías SEM de las muestras evaluadas mediante pendientes Tafel en los recubrimientos de a) Acero 316L b) Pt c) d) e) Platino con flujos de nitrógeno de 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM respectivamente. ....	70
<b>Figura 52.</b> Determinación del ángulo de mojado por medio del software measure a) Acero AISI 316L b) recubrimiento de Pt c) d) e) recubrimientos de Pt-N con flujos de nitrógeno de 0.25, 0.50 y 0.75 respectivamente. ....	71
<b>Figura 53.</b> Efecto de la humectabilidad de la superficie en la adhesión celular [23]. ....	72
<b>Figura 54.</b> Adhesión de células de osteoblastos en función los sustratos de acero AISI 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM. ....	74
<b>Figura 55.</b> Crecimiento celular de osteoblastos en función de del tiempo incubación para el sustrato de acero AISI 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM. ....	74

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Parámetros para la deposición de películas de Pt-N.....	47
<b>Tabla 2.</b> Condiciones utilizadas para la medición de rugosidad, espesor y esfuerzos residuales. ....	47
<b>Tabla 3.</b> Espesores promedio para los recubrimientos de Pt y Pt-N. ....	48
<b>Tabla 5.</b> Parámetros del ensayo de nanoindentación.....	49
<b>Tabla 6.</b> Condiciones de ensayo de rayado dinámico. ....	50
<b>Tabla 7.</b> Parámetros de ensayo de Pin on Disk. ....	50
<b>Tabla 8.</b> Condiciones de ensayo de curvas de polarización Tafel.....	50
<b>Tabla 9.</b> Parámetros de la tensión superficial de los líquidos de prueba [6] y de la sangre [7]. ....	51
<b>Tabla 10.</b> Parámetros de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones para la película de Pt.....	54
<b>Tabla 11.</b> Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las películas sintetizadas. ....	55
<b>Tabla 12.</b> Resultados de la prueba tafel.....	69
<b>Tabla 13.</b> Medidas de los ángulos de contacto. ....	72
<b>Tabla 14.</b> Cálculos de las tensiones superficiales haciendo uso de la ecuación de Owens-WendtKaeble. ....	73

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 .....	31
Ecuación 2 .....	32
Ecuación 3 .....	32
Ecuación 4 .....	32
Ecuación 5 .....	35
Ecuación 6 .....	35
Ecuación 7 .....	35
Ecuación 8 .....	36
Ecuación 9 .....	36
Ecuación 10 .....	37
Ecuación 11 .....	37
Ecuación 12 .....	39
Ecuación 13 .....	39
Ecuación 14 .....	41
Ecuación 15 .....	51
Ecuación 16 .....	51

## RESUMEN

En este trabajo de investigación, se realizó la síntesis de películas delgadas de platino (Pt) y nitruro de platino (Pt-N) depositados con flujos de nitrógeno de 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM, sobre sustratos de acero AISI 316L, silicio orientado (111) y Dynasil, por medio de la técnica “magnetron sputtering”, con el fin de obtener un recubrimiento con las mejores propiedades mecánicas, tribológicas y biocompatibles.

La caracterización estructural de las películas se determinó mediante difracción de rayos x (XRD), encontrando que el patrón de difracción de la película es similar al de los recubrimientos de Pt-N y para el caso de la película con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM se presentó la convolución de dos picos correspondientes a Pt y Pt-N. El ensayo de análisis químico EDS determinó la presencia de nitrógeno en las películas de Pt-N y que este aumenta con el incremento del flujo de nitrógeno. Por medio de XPS se determinó la deconvolución de dos picos correspondientes al Pt metálico en los orbitales  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  con energías de enlace de 71.16 eV y 74.57 eV respectivamente y para el caso de la película con nitrógeno de 0.75 SCCM, se encontró picos correspondientes al Pt-N perteneciente a los orbitales  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  con energías de enlace de 72.4 eV y 76.59 eV respectivamente. La caracterización superficial se realizó mediante perfilometría, obteniendo que la rugosidad de las películas se ajusta a la del sustrato con un valor de  $24,62 \pm 16,08$  nm y los esfuerzos residuales fueron de tipo compresivos para todas las películas. En cuanto a la evaluación mecánica se utilizó la técnica de nanoindentación, encontrando un incremento de la dureza de los nitruros respecto al platino y un módulo de elasticidad similar entre los recubrimientos de Pt-N. La adhesión de las películas se evaluó mediante el ensayo de rayado dinámico, encontrando que la película con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM presentó mejores propiedades de adherencia respecto a los otros recubrimientos presentando una falla cohesiva a los 9.6 N. Por otro lado, caracterización tribológica realizada bajo el ensayo de bola sobre disco, se determinó que la película de Pt-N con flujo nitrógeno de 0.25 SCCM presentó un coeficiente de fricción menor al sustrato de acero. También se realizó la caracterización electroquímica por medio de pendientes Tafel, obteniendo que las películas con flujos de nitrógeno de 0.25 y 0.75 SCCM presentan una baja velocidad de corrosión. Para evaluar las propiedades biocompatibles, se realizó la medición del ángulo de contacto, encontrando que las superficies de los recubrimientos tienen un carácter hidrofóbico y en cuanto al crecimiento y adhesión de células de osteoblastos, la película de Pt presenta las mejores propiedades.

**Palabras Claves:** Pt, Pt-N, Estructura Cristalina, Propiedades Mecánicas, Coeficiente de fricción, Resistencia Electroquímica, Propiedades Biocompatibles.

## INTRODUCCIÓN

Un biomaterial se puede definir como cualquier material natural y sintético usado para fabricar dispositivos para reemplazar una parte o funcionalidad del cuerpo de manera segura, rentable, económica y fisiológicamente aceptable [1]. Los biomateriales deben cumplir con unos requisitos que están definidos pero muchas veces no son muy conocidos:

- Los materiales no deben cambiar sus propiedades mientras dure su uso. Eso significa que tienen que ser estables frente al entorno biológico. Solo existe una excepción: polímeros biodegradables.
- Debe haber disponible un procedimiento para la esterilización de los materiales.

Lo anterior se resume debidamente bajo la expresión "biocompatibilidad" que se conoce como "la capacidad de un biomaterial para inducir la respuesta adecuada en una aplicación específica" [2].

Muchos materiales presentan propiedades biocompatibles con el cuerpo humano, por ejemplo, el acero inoxidable (SS) el cual juega un papel importante debido a su resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas. Entre estos está el 316L material muy usado en dispositivos clínicos, tales como stents, articulaciones artificiales y herramientas quirúrgicas [3]. El problema con este material radica en la capa pasiva que forma, ya que, algunos autores comentan que se presenta una liberación de iones (ej. Níquel) que pueden combinarse con biomoléculas y presentar toxicidad con el tiempo [4].

Con el fin de superar este problema, diversos estudios han propuesto modificaciones de la superficie del SS con recubrimientos para mejorar y controlar la resistencia a la corrosión y biocompatibilidad del material [5]. Las películas delgadas ofrecen el potencial para construir dispositivos miniaturizados para la regeneración de tejidos, implantes, stents y sistemas de administración de fármacos [6].

En los últimos años ha venido creciendo el interés por el método sputtering para preparación de superficies y obtención de películas. Las propiedades de estas películas pulverizadas (composición, superficie, morfología, etc.) pueden ser modificadas variando parámetros de proceso (Presión, potencia, temperatura, etc.) [7].

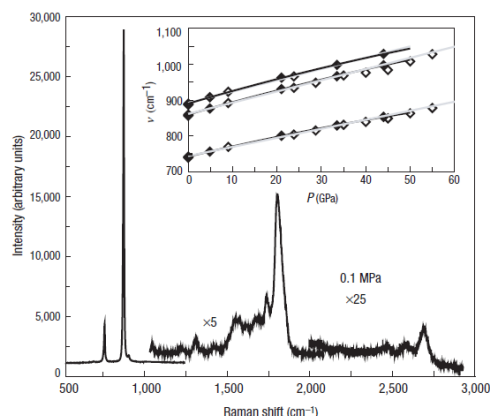
El platino y sus aleaciones por ejemplo ofrecen una amplia gama de aplicaciones debido a su inercia y alta resistencia a la tracción. Actualmente, la fácil preparación de recubrimientos basados en platino permite sus aplicaciones en la biomédica.

Algunos estudios han revelado que la adición de nitrógeno a metales de transición, entre estos el platino puede generar materiales con altas durezas, superconductividad, etc. En la presente investigación se depositará películas delgadas de Pt-N variando el flujo de nitrógeno con el fin de obtener un recubrimiento con las mejores propiedades de mecánicas y de biocompatibilidad.

## ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

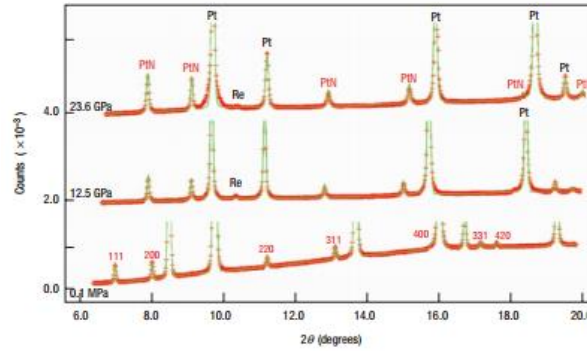
Los nitruros de metales de transición son un tema de gran interés hoy en día desde el punto de vista tanto teórico como experimental, debido a sus excelentes propiedades tales como dureza, superconductividad, fotoluminiscencia y varios tipos de magnetismo. La mayoría de los estudios se han centrado en metales de transición. Muy poco se encuentra sobre estudios con metales nobles binarios (Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, y Au). Pero recientemente se han sintetizado nitruros de Pt, Ir, Os, Pd en condiciones extremas, que han generado un gran interés para investigar estructuras cristalinas, estabilidades elásticas y estructuras electrónicas de estos materiales [8].

En el 2004 se reportó la síntesis de nitrato de platino bajo condiciones extremas de alta presión (45-50 GPa) y temperatura (2000 K). Los experimentos los llevaron a cabo en un cilindro de pistón simétrico de células de yunque-diamante. Ellos cargaron el polvo de platino puro (>99,95%) en un orificio de 100-200  $\mu\text{m}$  de diámetro con junta de renio junto con gas de nitrógeno. Después de la descompresión, las muestras se recuperaron en condiciones ambientales. La reacción se analizó por medio de Raman (*ver figura 1*), a presiones bajas los autores comentan que después de numerosos calentamientos, no se observó la transformación a la fase de nitrato, a 50 GPa, la transición es rápida y comentan que la temperatura de transformación no depende de la presión en los rangos investigados. Ellos observaron en el espectro Raman que los picos se desplazan debido a los efectos de la masa. Observaron cattering de segundo y tercer orden [9].

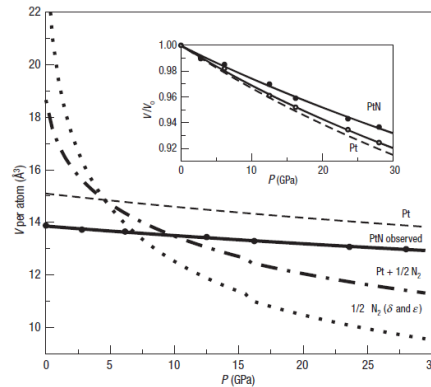


**Figura 1.** Espectro Raman representativo (con picos de segundo y tercer orden) de PtN. Las mediciones se realizaron a 0,1 MPa y 300 K después de un enfriamiento de 55 GPa. El gráfico con diamantes abiertos y cerrados muestra la evolución de los modos Raman con la presión [9].

Gregoryanz y otros investigadores analizaron las muestras por microsonda electrónica, encontrando que la relación de Pt/N es cercana a 1:1 con variaciones ( $\text{PtN}_{1-x}$ , con  $x < 0,05$ ). La anchura de las bandas de Raman es un indicativo de una estructura bien ordenada y cristalizada. Además, encontraron que todos los patrones a diferente presión son consistentes (*ver figura 2*) y el PtN puede ser indexado como FCC ( $A = 4.8041(2) \text{ \AA}$  a 0.1 MPa) y coincide con un grupo espacial no centrosimétrico F4-3m (estructura zinc-blenda) así como y la estructura rock salt Fm3m, pero debido a la masa del Pt les fue imposible distinguir entre las dos estructuras. Ellos comentan que el volumen molar del PtN es mayor al del Pt +  $1/2\text{N}_2$  (>12 GPa) indicando que el PtN debe transformarse a más altas presiones (*ver figura 3*) [9].

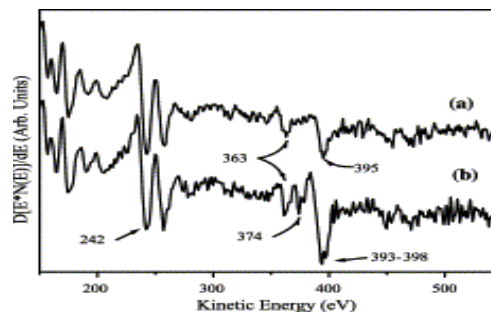


**Figura 2.** Difracción de rayos x para el PtN a diferentes presiones [9]



**Figura 3.** Análisis de la ecuación de estado. Volumen por átomo para la PtN observada en comparación con el volumen de Pt puro y  $Pt + 1/2 N_2$  [9]

En 2004 Soto reportó la síntesis de nitruro de platino en forma de película delgada con un contenido de hasta 14% de nitrógeno por medio de ablación por láser reactivo en ambiente de nitrógeno molecular. Ellos depositaron una película de Pt en una cámara de crecimiento en condiciones de ultra alto vacío (*ver figura 4a*). Se presentaron dos picos a 150 y 158 eV y ausencia de picos en 121, 292 y 510 eV indicando que está libre de azufre, fósforo, calcio y oxígeno y por medio de XPS obtuvieron resultados similares. Luego depositaron películas en presencia de nitrógeno molecular sobre la película de Pt inicial (*ver figura 4b*) para la película crecida a  $P_N=100$  mTorr. La comparación le mostro a Soto que el nitrógeno se incorporó con éxito en la película. Además, encontraron un pico adicional a 374 eV en la película de Pt que contiene nitrógeno que no está presente en la película de Pt y un aumento de la intensidad en el pico a 397 eV, que parece ser el resultado de la superposición de la transición de Auger N ( $KL_{23}L_{23}$ ) y Pt ( $N_{II}O_{II}O_{II}$ ) [10].



**Figura 4.** Espectros AES para películas crecidas por ablación de platino en: (a) ultra alto vacío; (b) a  $P_N = 100$  mTorr [10].

Después de los trabajos experimentales descritos anteriormente, se han llevado a cabo varias investigaciones teóricas del nitruro de platino, utilizando diferentes métodos basados en la teoría funcional de la densidad.

Uno de estos autores es Patil y otros investigadores. Ellos presentaron un estudio en el 2006 de la inestabilidad mecánica del nitruro de platino en cuatro estructuras cristalinas diferentes, sal roca, zinc blenda, cooperita y una fase ortorrómbica centrada en la cara. Utilizaron los cálculos de los primeros principios con el fin de determinar las propiedades del PtN (un nitruro de metal que ya había sido sintetizado). Encontraron que la estructura experimental de zinc blenda de PtN reportada era mecánicamente inestable y que su módulo de volumen era 38% menor que en el experimento y que al introducir vacantes de Nitrógeno el módulo de masa no cambio significativamente en la estructura zb-PtN permaneciendo inestable [11]

Además, encontraron por medio de mediciones de difracción de rayos x una posible estructura que muestra simetría FCC. Aunque detallan en que el cálculo de la constante de red para ellos fue de 0,45036 nm y difiere del experimental que fue de 0,48010 nm en un 6,2%. Por otra parte, no encontraron evidencia de súper dureza. Con esto comentan al final que es necesario llevar más investigaciones experimentales con el fin de comprender la naturaleza de estos nuevos materiales y para comprender las causas de la estabilidad y súper dureza que no se pueden explicar con los cálculos realizados [11].

Además, muchos autores parecen llegar al consenso de que el compuesto no cristaliza en la estructura ZB (zinc blenda) (B3), porque esta disposición violaría el requisito de energía de deformación positiva [11]

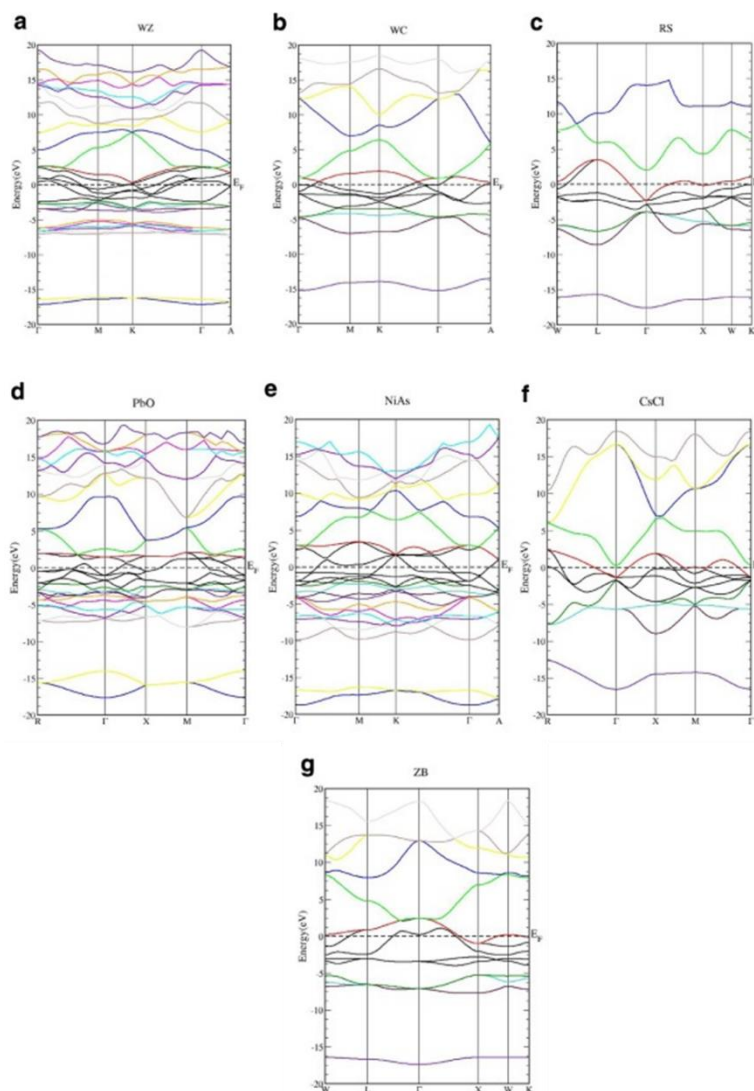
En el 2009 M. Rabah y compañía presentaron los cálculos funcionales de densidad local utilizando un potencial lineal orbital muffin-tin (FP-LMTO) para el nitruro de platino binario (PtN) en cinco estructuras cristalinas diferentes, la sal de roca (B1), zinc-blenda (B3), wurtzite (B4), arseniuro de níquel (B8), y las fases de PBS (B10). Se determinaron la constante de red, las constantes elásticas, el módulo de compresibilidad y su presión derivada. Los resultados los compararon con otros autores que han investigado al PtN [12]

Los cálculos mostraron que el compuesto PtN posee un alto valor del módulo en las diferentes estructuras. Con la relación volumen de energía determinaron que la estructura zinc blenda (B3) es mecánicamente estable y que este resultado está de acuerdo con los autores Feng Peng, Jamal Uddin y Gustavo E. Scuseria y en contradicción con los de Patil y otros [12]. También comentan que a presiones muy altas fue favorecida la estructura B8<sub>1</sub>. Pero al igual que la mayoría de los otros investigadores, ellos recomiendan hacer más estudios experimentales y teóricos para aclarar el comportamiento de este material.

Un estudio publicado en el 2017, muestra una investigación realizada por Dahliah et al. Ellos estudiaron las transformaciones de fase de un compuesto PtN con una relación estequiométrica 1:1, utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT) y el método de potencial completo linealizado de onda plana aumentada (FP-LAPW) dentro del gradiente generalizado (EV-GGA). Compararon los resultados experimentales y teóricos para las estructuras de zinc-blenda (ZB), sal de roca (RS), cloruro de cesio (CsCl), wurtzite (WZ), Arseniuro de níquel (NiAs), monóxido de plomo (PbO), y carburo de tungsteno (WC).



Encontraron por medio del cálculo de las estructuras de bandas que el compuesto PtN es de carácter metálico (ver figura 2) [13]



**Figura 5.** Estructuras de energía de bandas para las siete fases de PtN a lo largo de los puntos de simetría altos, calculados utilizando el método de MBJ-GGA a presión ambiente. La línea de negro horizontal discontinua representa el nivel de Fermi (a) WZ, (b) WC, (c) RS, (d) PbO, (e) NiAs, (f) CsCl, (g) ZB [13].

Ellos comentan que la brecha alrededor del nivel de fermi aumenta y asegura estructuras con un comportamiento metálico. Además, para todas las estructuras a presión ambiente se evidencia este comportamiento debido a que el nivel de fermi cruza la banda de conducción como se ve en la figura 2. Por otro lado, que el compuesto cristaliza en la fase Wurzita en condiciones ambientales y que esta es la estructura más estable de todas las mencionadas. Ellos concluyen al igual que otros autores que las estructuras ZB Y WC son inestables mecánicamente [13].

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente los nitruros de los metales de transición son un tema de gran interés desde el punto de vista tanto científico como experimental, ya que, como se expuso en el capítulo anterior algunos autores han reportado que estos materiales poseen excelentes propiedades tales como dureza, superconductividad, fotoluminiscencia y diferentes tipos de magnetismo.

Recientemente se han realizado investigaciones sobre síntesis de nitruros de Pt, Ir, Os, Pd en condiciones extremas, que han generado un gran interés respecto al tipo de estructura cristalina que se genera, estabilidades elásticas y estructuras electrónicas de aquellos materiales.

En 2004 Gregoryanz et al; realizó una síntesis de PtN en condiciones de alta presión y temperatura, en la que encontró que el material puede ser indexado como FCC y que coincide con un grupo espacial no centrosimétrico  $F4-3m$  (estructura zinc-blenda) así como la estructura rock salt  $Fm3m$  [2]. En ese mismo año Soto depositó películas de PtN por medio de ablación por láser, encontrando que la energía de unión  $N_{1s}$  es 398,4 eV confirmando que el nitrógeno fue absorbido en la superficie de las películas, además de una posible existencia de una nueva fase de composición cercana a  $Pt_6N$  [3]. Después de estas investigaciones experimentales, se han llevado a cabo diversos estudios teóricos respecto a este material, utilizando diferentes métodos basados en la teoría funcional de la densidad para explicar su comportamiento cristalino. En muchos de estos trabajos los autores comentan la necesidad de realizar más estudios experimentales debido a la discrepancia de resultados entre cada uno, esto con el fin de aclarar el comportamiento del PtN.

Si se observa desde la práctica, es interesante la incorporación de nitrógeno en el platino ya que este material se puede usar para mejorar dispositivos basados en Pt, además, en la industria electrónica, las películas de platino pulverizadas en un ambiente de nitrógeno son utilizadas para producir electrodos de platino altamente orientados o mejorar la adherencia y dureza sobre superficies de acero o cerámicas [3].

Por estas razones, la propuesta que se plantea es depositar películas delgadas de Pt-N sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L por medio de magnetron sputtering variando el flujo de nitrógeno, con el fin de evaluar su comportamiento estructural, mecánico, tribológico, resistencia a la corrosión. Una vez determinada la película con el mejor comportamiento, se evaluarán las propiedades biocompatibles como proliferación celular y tensión superficial. Todo esto, teniendo en cuenta que el grupo de investigación de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la universidad del Valle cuenta con todos los recursos necesarios para desarrollarlo.

## REFERENCIAS

- [1] Joon, P. & R, L., 2007. *Biomaterials: An introduction*. [En línea] Available at: <http://www.springer.com/la/book/9780387378794>
- [2] R. Fellenberg, V. T. G., 2007. Biomedical Applications of Plasma Processing. *Society of Vacuum Coaters*.
- [3] H. Ozkan Gulsoy, S. P. N. G. B. G. O. M., 2015. Effect of Zr, Nb and Ti addition on injection molded 316L stainless steel for bio-applications: Mechanical, electrochemical and biocompatibility properties. *Science Direct*, Volumen 51, pp. 215-224.
- [4] Hanawa, T., 2004. Metal ion release from metal implants. *Science Direct*, Volumen 24, pp. 745-752.
- [5] Vishnu Shankar Dhandapania, 2016. Tribological properties, corrosion resistance and biocompatibility of magnetron sputtered titanium-amorphous carbon coatings. *Science Direct*, Volumen 371, pp. 262-274.
- [6] Zink, M. (2013). *Biocompatibility of Thin Films*. . Nazarpour: Springer Dordrecht.
- [7] Topalov, G., Ganske, G., Lefterova, E., Schnakenberg, U., & Slavcheva, E. (2011). Preparation and properties of thin Pt-Ir films deposited by DC Magnetron Co-Sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 15437-15445.
- [8] Chen, W; & Jiang, J. (2010). Elastic properties and electronic structures of 4d- and 5d-transition metal mononitrides. *Science Direct*, 499(2), 243-254
- [9] Gregoryanz, E; Sanloup, C; Somayazulu, M; Badro, J; Fiquet, G; Mao, H; & Hemley, R. (2004). Synthesis and characterization of binary. *Nature Materials*, 3, 294-297
- [10] Soto, G. (2004). Synthesis de PtN<sub>x</sub> films by reactive laser ablation. *Science Direct*, 2178-2180.
- [11] Patil, S.K.R; Khare, S.V; tuttle, B.R; Bording, J.K; & Kodambaka, S. (2006). Mechanical stability of possible structures of PtN investigated using first-principle calculations. *The American Physical Society*.
- [12] Rabah. M; Rached, D; Khenata, R; Moulay, N; & Zenati, A. (2009). FP-LMTO investigations of mechanical stability and high pressure of platinum nitride compounds. *Science Direct*, 149, 941-945.
- [13] Dahliah, D; Abu-Jafar, M; Khenata, R; Mousa, A; Jaradat, R; Al-Qaisi, S; & Omran, S.B. (2017). Structural stabilities and band structure characteristics of platinum nitride (PtN) via first\*principles calculations. *Science Direct*, 211-217.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Depositar películas delgadas de Pt-N sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, silicio y Dynasil por medio de la técnica Magnetron Sputtering variando el flujo de nitrógeno, para obtener las condiciones necesarias para su aplicación en la biomédica.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la influencia del flujo de nitrógeno en la estructura cristalina de las películas y su influencia en las propiedades mecánicas y tribológicas.
- Determinar la composición química de los recubrimientos por medio de EDS y XPS con respecto a la variación del flujo de nitrógeno durante el proceso de la deposición.
- Determinar sus propiedades electroquímicas por medio de curvas tafel relacionándolas con las características superficiales y la composición química de los recubrimientos obtenidos.
- Establecer el recubrimiento con el mejor balance de propiedades con el fin de evaluar su biocompatibilidad in Vitro

## CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

### 1.1 GENERALIDADES DE PELÍCULAS DELGADAS

Se entiende por película delgada aquella deposición atomista en un material o sustrato (material subyacente), a partir del cual los fenómenos de la superficie predominan sobre los de volumen en las propiedades del material. Este procedimiento se realiza átomo por átomo formando una capa sobre el sustrato, que generalmente van desde los 25nm hasta espesores menores a  $3\mu\text{m}$ ; la película formada puede ser cristalina o amorfa, con una estructura homogénea o de múltiples capas; frecuentemente las propiedades de la película delgada son afectadas por el sustrato y pueden variar a través del espesor de la película, es decir que está estrechamente relacionado con los índices de deposición de la película sobre el material de trabajo [1]

Estos recubrimientos de películas delgadas son utilizados para modificar las propiedades físicas, químicas y la morfología de una superficie o sustrato, ya que con la ayuda de estos recubrimientos podemos proteger nuestro sustrato contra la corrosión, oxidación y desgaste, lo que conlleva a un estudio amplio de ingeniería de superficies. Por otro lado, el proceso de preparación del sustrato es importante en términos de morfología y composición, los cuales son modificados por el tratamiento de plasma, difusión, tratamiento térmico reactivo y desgaste químico, por ende, el resultado influye sobre propiedades como adherencia y textura de una película delgada [1]

Podemos considerar una relación superficie/volumen, ya que cuando hay un cambio en el recubrimiento frente al sustrato modificara sus propiedades, estudiando dichos cambios podemos relacionarlos con la naturaleza del enlace de las capas delgadas tanto en su morfología como en su microestructura [2]

Existen dos parámetros importantes en el comportamiento de las capas delgadas:

1. **Fuerzas de enlaces**, es decir que los estados de energía de los átomos de la superficie son diferentes a los del interior, por sus propiedades físico-químicas, tales como reactividad química y distancia interatómica.
2. **Microestructura y morfología del material**, este se refiere a las condiciones de crecimiento de una capa, considerando un comportamiento de no equilibrio entre los átomos que alcanzan la superficie durante su formación. Todo este comportamiento se da por condiciones de súper-saturación de los átomos, que implica ordenamiento superficial antes de alcanzar una posición de mínima energía, logrando así una posición y estructura de enlaces meta-estables indiscutiblemente en la gran mayoría de procesos [2].

Estas dos razones son esenciales para entender el efecto de la superficie y la presencia de defectos. Los procesos de deposición pueden ser físicos (métodos de pulverización), químicos (gases o fases líquidas) y físico-químicos, los procesos que combinan estos dos métodos son la descarga glow y Sputtering [3].

Los pasos básicos para una buena deposición y formación de una película delgada son los siguientes:

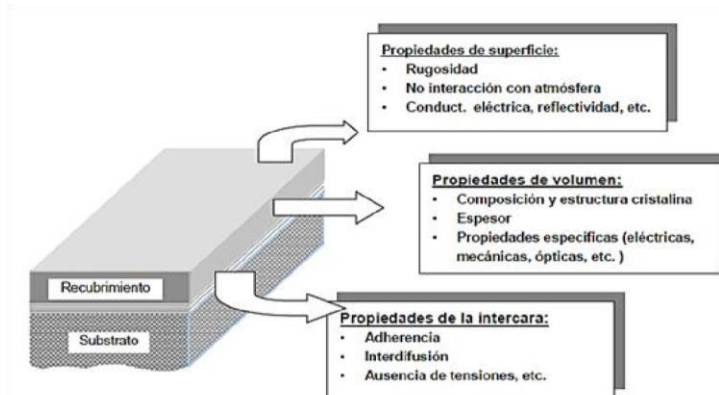
1. Síntesis o la creación de las especies de deposición.
2. Transporte desde la fuente al sustrato.

### 3. Deposición sobre el sustrato y el crecimiento de la película posterior.

Los anteriores pasos están relacionados para un proceso complementario de una buena deposición, por ende, permiten mayor control en el proceso [4].

## 1.2 REQUERIMIENTOS EXIGIDOS EN EL SISTEMA RECUBRIMIENTO/ SUSTRATO

Cada tipo de material tiene ciertas especificaciones para poder trabajar con él, igualmente comprende su aplicación en determinadas áreas, lo que lleva a estudiar la selección del material y sus propiedades físico-químicas. En la figura 6, podremos observar el sistema recubrimiento/ sustrato, que abarca por separado las regiones de mayor importancia. Se puede analizar las propiedades de la superficie (estabilidad en contacto con el ambiente), propiedades del volumen, (composición, estructura y morfología apropiada) y propiedades de la intercara (propiedades del recubrimiento frente al sustrato, considerando la adherencia de la capa) [5].

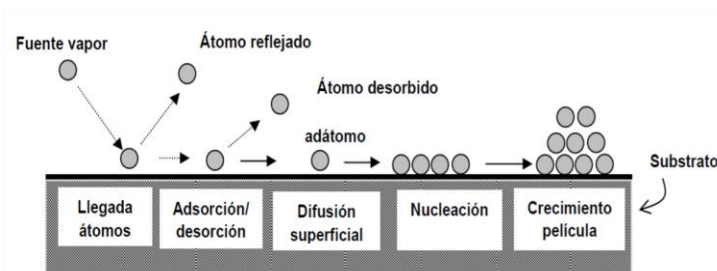


**Figura 6.** Características del sistema recubrimiento/sustrato, mostrando las propiedades exigidas para cada región del conjunto [6].

### 1.2.1 CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Es de gran importancia comprender los parámetros de la evolución de la película delgada. Los átomos se dirigen a la superficie del sustrato con una cierta energía, llamada energía cinética de los átomos de llegada, que incide durante el crecimiento, hay una interacción fuerte entre la deposición de átomos y el sustrato, llamada dinámica de colisión de mezclas, esta nucleación (deposición de átomos) se forma en la superficie del sustrato y corresponde a una transición de fase en la que los átomos se depositan en un ambiente de alto vacío, que dan lugar a grupos estables, núcleos, es decir que tienen mayor probabilidad de crecer que disociarse, pero estas partículas no están en equilibrio termodinámico con el material por tanto son absorbidos. Las etapas globales para el crecimiento de las películas son (figura 7):

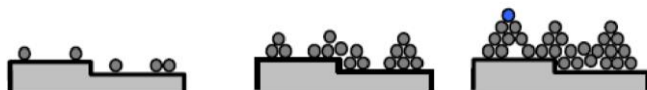
1. Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie.
2. Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie.
3. Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie.
4. Nucleación con formación de agregados atómicos.
5. Crecimiento de la película continúa.



**Figura 7.** Etapas de crecimiento de la película delgada mediante técnicas de fase vapor [6].

Los átomos que se aglomeran sobre la superficie y obtienen estabilidad termodinámica comienzan su crecimiento, estos se difunden sobre la superficie del sustrato produciendo islas (crecimiento de núcleos), las cuales deben ser suficientemente grandes para que exista coalescencia de manera que pueda iniciar el crecimiento vertical y permitir la deposición de nuevos átomos, cuando hay contacto entre dichas islas se forma la película continua [3] [4]. Los átomos pueden ubicarse en diferentes configuraciones espaciales, relacionados con su energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) y su energía de enlace ( $E_{enl}$ ), por lo que es posible clasificar los crecimientos en tres tipos:

- a) Modelo de **Volmer-Weber**, con  $E_{ads} < E_{enl}$ . Los átomos al difundirse sobre la superficie tienden a unirse para formar pequeños núcleos, donde se inicia crecimiento a partir de estos núcleos en forma de aglomerados o islas que coalescen para acabar formando una capa continua (figura 8).



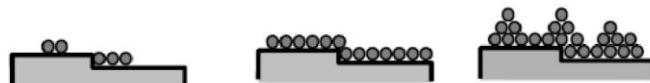
**Figura 8.** Modelo de Volmer-Weber [6].

- b) Modelo de **Frank- van der Merwe**, con  $E_{ads} > E_{enl}$ . Los átomos son adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de una monocapa. El crecimiento continúa después de “monocapa en monocapa” (figura 9).



**Figura 9.** Modelo de Frank-van der Merwe [6].

- c) Modelo de **Stranski-Krastanov**, Existe también el caso intermedio, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas (figura 10).



**Figura 10.** Modelo de Stranski-Krastanov [6].

Los tipos de crecimiento ayudan a determinar cómo es el comportamiento de los átomos de llegada, con base a su energía cinética y su posición en la superficie del sustrato.



### 1.2.2 CRECIMIENTO DE CAPAS CONTINUAS

En el transcurso de las investigaciones sobre las películas delgadas, se analiza con mayor interés la microestructura y morfología para diferentes materiales. El modelo estructural fue propuesto inicialmente por Movchan y Demchishin, y fue modificada posteriormente por Thornton. Una vez que una película continua se ha formado, procede todo el análisis de las propiedades tanto físicas como químicas para toda la zona de su superficie, ésta a su vez depende de factores que influyen en la tasa de crecimiento, tasa de nucleación y movilidad de los adátomos (los átomos o moléculas adsorbidas) en la superficie [3]. Todas las energías del proceso se escalan proporcionalmente a la temperatura de fusión ( $T_{fus}$ ) del material que forma la capa, por lo cual los materiales con  $T_{fus}$  elevada tienen energías de activación más elevadas en cada uno de los procesos. Además, según sea la temperatura del proceso de deposición ( $T$ ), predominará uno u otro de los mecanismos de nucleación y crecimiento mencionados. Estos mecanismos determinan el modo de crecimiento, por lo que es lógico esperar que la morfología y estructura de las capas y por tanto sus propiedades, dependan en última instancia de la relación  $T/T_{fus}$ , independientemente de la naturaleza del material que se está depositando. Tomando la temperatura de deposición como única variable, se observan diferentes zonas de temperaturas en el crecimiento de capas continuas (figura 11) [5]. En el modelo original, desarrollado para el proceso de pulverización de metales, se determinan tres zonas de temperatura. Posteriormente, Thornton consideró también el crecimiento de capas mediante la técnica de sputtering, añadiendo una zona intermedia de temperaturas (denominada zona de transición o zona T), como se describe a continuación:

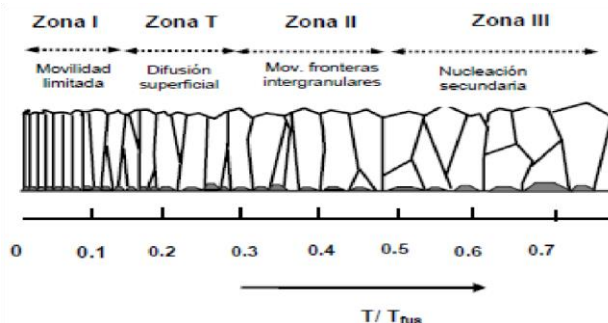


Figura 11. Zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura [6].

#### 1. Zona I ( $0 < T/T_{fus} < 0.1$ ):

Para temperaturas bajas de deposición, los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada a la superficie, ya que tienen poca energía para desorberse o difundirse. Debido a ello, existe una alta densidad de nucleación ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos están prácticamente inhibidos. Además, se producen efectos de 'sombreado' en la superficie, originados por la rugosidad, cuando los átomos alcanzan la superficie con una cierta inclinación. Se obtienen así estructuras alargadas, con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. El fenómeno se ve favorecido cuando la presión de la fase vapor es alta, es decir, a presiones entre 1-30 mtorr, en caso tal que las presiones sean iguales o superen los 30 mtorr, las películas tendrán un comportamiento poroso, por el contrario, si son iguales o menores a 1 mtorr, las películas serán densas, es decir, habrá un buen anclaje de la película con la superficie



del sustrato; todos estos tipos de morfología son debidos a la interacción con los átomos del gas en el sistema. Estas estructuras alargadas se presentan tanto en el caso de materiales amorfos como cristalinos.

## **2. Zona T, o de ‘transición’ ( $0.1 < T/T_{\text{fus}} < 0.3$ ):**

Si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad (superficies planas), puede existir difusión superficial. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos de forma que los cristales, que por su orientación ofrecen una energía superficial más baja, incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades de la superficie tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

## **3. Zona II ( $0.3 < T/T_{\text{fus}} < 0.5$ ):**

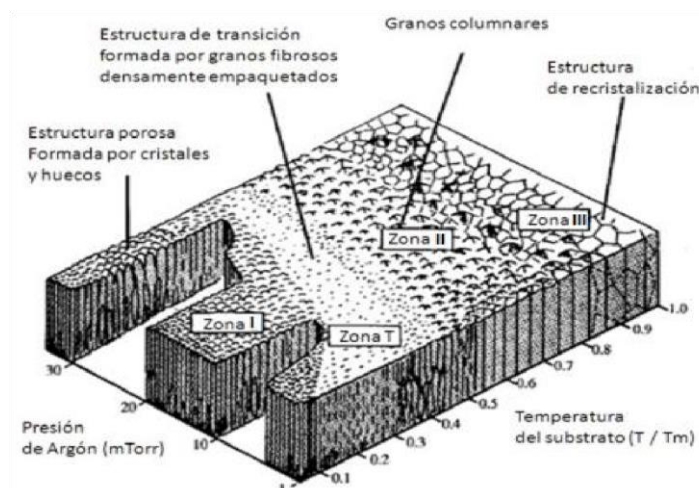
En esta región de temperaturas, el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de grano es mayor debido a fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación  $T/T_{\text{fus}}$  llegando a alcanzar el espesor de la capa; Como en el caso anterior las capas presentan buenas propiedades mecánicas.

## **4. Zona III ( $0.5 < T/T_{\text{fus}} < 1$ ):**

La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recrystalización, ocasionados por segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (T bajas) a tipo ‘equiaxial’ (T altas).

En el caso de capas depositadas mediante la técnica de pulverización catódica, la interacción de los átomos pulverizados desde el blanco con los átomos del gas de la descarga, reduce la energía de llegada de los átomos a la superficie. Thornton tuvo en cuenta este hecho añadiendo la presión de trabajo. Así, cuando la deposición se realiza a presiones bajas del orden de  $10^{-6}$  torr, los átomos pulverizados llegan a la superficie del sustrato con menor energía contrario si la deposición se hace a presiones altas. En este modelo se asume también el mecanismo de crecimiento de Volmer-Weber, aunque en este caso el proceso de difusión de los adátomos está determinado no solo por la temperatura de la superficie sino también por la energía de llegada de los átomos: mayor energía de llegada implica a su vez mayor longitud de difusión y viceversa [5].

En el diagrama de Thornton (figura 12) se muestra las temperaturas de transición, se observa cómo cambia la estructura modificando la presión y temperatura, por lo tanto, es de gran ayuda para modificar la síntesis de algunos procesos de crecimiento de capas [6].



**Figura 12.** Diagrama de Thornton, microestructura de las capas en función de la temperatura reducida ( $T/T_{fus}$ ) para diferentes presiones de Sputtering [6].

### 1.3 MÉTODO DE DEPOSICIÓN

Para obtener una película delgada se utilizan diferentes tipos de deposición como CVD (chemical vapor deposition), este es un procedimiento en donde hay un cambio químico en la superficie del material base o PVD (physical vapor deposition), requiere un ambiente de baja presión donde hay una transferencia de material a nivel atómico. Se pueden dividir en plateado iónico y técnicas de pulverización, tales como pulverización catódica por láser pulsado (PLD), pulverización catódica por arco y Sputtering [7].

#### 1.3.1 PROCESO DE SPUTTERING

Sputtering es un proceso de transferencia del momento. Cuando una partícula golpea una superficie, los procesos que siguen al impacto dependerán de la energía de la partícula incidente, el ángulo de incidencia y la unión energética de la superficie. Las partículas incidentes son iones, ya que pueden ser acelerados por una aplicación de potencial eléctrico. Si la energía cinética con la que la que chocan con la superficie es inferior a unos 5 eV, es probable que se refleje o se absorba, cuando la energía cinética es superior a la de los átomos de la superficie, los átomos se ven obligados a tomar nuevas posiciones. Los iones incidentes con energía cinética por encima de un umbral, por lo general de 10 a 30 eV, pueden lograr evaporar átomos del blanco, los átomos evaporados tienen mayor energía que los átomos depositados en la superficie del sustrato, este comportamiento de energías es esencial en el análisis de la densidad, microestructura y adherencia, por tal motivo el procedimiento con pulverización catódica permite recubrimientos con estructuras cristalográficas de excelente calidad. El plasma (gas ionizado) proporciona una fuente in situ de gas "activado" y de energía iónica de especies que pueden ser utilizados para mejorar diversos procesos físicos y químicos que pueden influir en el crecimiento y las propiedades de las películas (figura 13a). Los procesos asistidos por plasma ofrecen la posibilidad de deposición en el sustrato a relativamente baja temperatura. Las principales funciones de los plasmas en diversos procesos están relacionados con la activación y el fortalecimiento de las reacciones que son necesarias para la deposición de las películas y la modificación de la cinética de crecimiento, por lo

tanto la modificación de la estructura y la morfología de los depósitos [8]. Las etapas del proceso sputtering se establecen en la figura 13b.

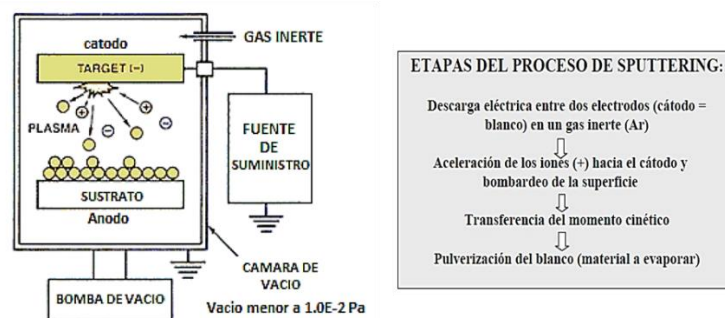


Figura 13. a) Sistema de deposición Sputtering; b) Etapas del proceso Sputtering [6].

### 1.3.2 BASES FÍSICAS DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

Cuando las especies activadas llegan al sustrato, se pueden generar una serie de fenómenos (figura 14), cuya probabilidad depende de la energía de llegada de los mismos, entre ellos están:

- *Efectos rápidos*:  $<10^{-12}$  s: colisiones con redes cristalinas, sputtering físico, reflexión.
- *Efectos térmicos*:  $>10^{-12}$  s,  $<10^{-10}$  s: Picos térmicos, colisiones en cascada.
- *Efectos retardados*:  $>10^{-10}$  s hasta años: difusión, esfuerzos inducidos, segregación.
- *Efectos persistentes*: incorporación de gas, esfuerzos compresivos.

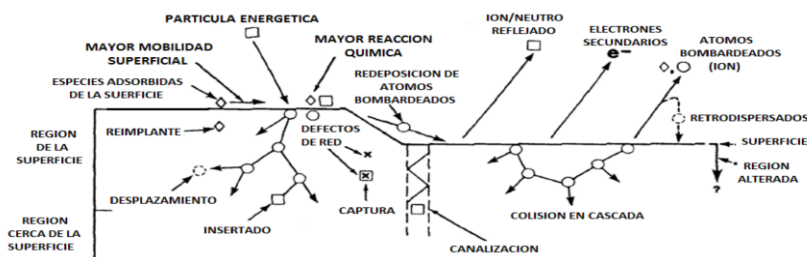


Figura 14. Interacción de partículas energéticas de dimensión atómica con una superficie sólida [9]

### 1.3.3 SPUTTERING BIAS

Cuando el sustrato está sujeto a un potencial de referencia negativo con respecto al plasma, la superficie de la película en formación queda sujeta a un bombardeo de iones positivos provenientes del plasma, a esto se le denomina sputtering bias. La deposición bajo efectos de este bombardeo iónico promueve el desarrollo de una película densa de alta calidad estructural, con buenas propiedades de dureza y adherencia, con relativamente altas tensiones internas (figura 10) [9].

La energía liberada por los iones de baja energía a la superficie puede también aumentar la movilidad de la superficie de los átomos entrantes. Por lo tanto, más de estos átomos

buscaran sitios estables antes de nuclear. El rango de potenciales bias en sputtering está entre 50 V y 1 kV. En este intervalo más bajo de energía de rendimiento del sputtering para la mayoría de los materiales los valores son muy bajos, sin embargo, la situación puede cambiar drásticamente si el bias incrementa a un nivel más alto. En este caso la competencia se llevará a cabo entre la deposición de material del blanco a la superficie y la remoción del sputtering de este material desde el sustrato por la alta energía de los iones [9].

Las mejoras tanto físicas o químicas que se pueden obtener son:

- Reducción del tamaño de grano.
- Resistencia a la corrosión
- Aumento de la tasa de nucleación
- Cambio en la orientación preferencial de crecimiento.
- Aumento de densidad de la película
- Contracción de la estructura cristalina
- Incremento de la difusión superficial y/o volumétrica
- Disminución de la rugosidad superficial
- Aumento en la concentración de tensiones residuales de compresión en la película.

#### **1.3.4 SPUTTERING DC**

Para este tipo de proceso, el sistema más sencillo consta de dos electrodos, un cátodo y un ánodo. Al cátodo se conecta la terminal negativa de la fuente de voltaje de tipo continuo, este será el material a pulverizar, de ahí el nombre de pulverización catódica. El ánodo se conectara al potencial de tierra, y sobre este se colocan los sustratos a recubrir, o también pueden situarse en un soporte auxiliar frente al cátodo.

Este tipo de corriente se aplica a materiales conductores como son metales, sus aleaciones y algunos semiconductores, siendo el material del ánodo, por lo general, un acero inoxidable. No se aplica ánodos de material dieléctrico, como por ejemplo la alúmina o la sílice, ya que estos no conducen y por tanto no realizan los procesos de generación de iones, necesarios para la pulverización del cátodo. El esquema que anteriormente se mencionó se denomina sputtering diodo, (figura 15), en el cual es necesario aplicar un alto potencial, los cuales se encuentran por encima de los 1000 V. Para tener una mejor eficiencia del proceso, dependerá enormemente del número de emisiones de electrones secundarios del cátodo, razón por la cual se necesita un voltaje elevado, como ya se había mencionado. El voltaje aplicado se relaciona muy íntimamente con la presión que existe dentro de la cámara, es decir que al aumentar la presión, la eficiencia del proceso disminuye, siendo necesario el aplicar un voltaje mayor [6].

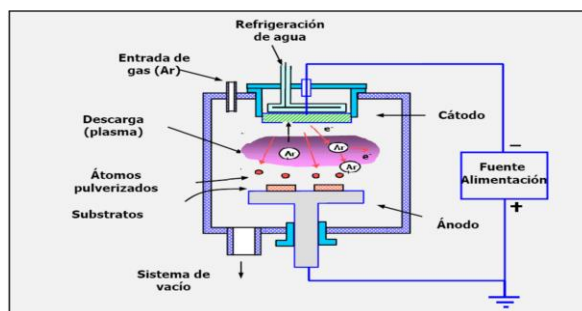


Figura 15. Esquema de un sistema sputtering diodo DC [6].

### 1.3.5 SPUTTERING MAGNETRÓN

La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones, para aumentar la tasa de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga.

De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar una mayor proporción de átomos del gas de proceso, con el subsecuente aumento de la corriente iónica resultando en una mayor tasa de deposición [10]. El campo magnético es generado por imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo como se observa en la figura 16.

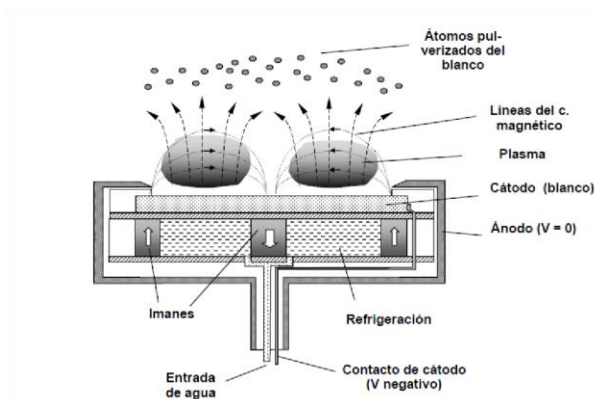


Figura 16. Esquema de la configuración de los electrodos en el magnetron sputtering plana [6].

Ventajas del sistema de magnetron sputtering frente a otras técnicas de deposición:

- Evita arcos eléctricos.
- Velocidades altas de deposición.
- Alta densidad de plasma sobre el substrato.
- Operación larga y estable.
- Posibilidad de escalado (El aumento del tamaño del cátodo no cambia las características del proceso).

Los parámetros de deposición que se utilizan para la técnica de PVD Magnetron sputtering son los siguientes:

**Densidad de Potencia del blanco:** Establece la tasa de pulverización del material, en la cual dependiendo de las características del material puede ser corriente directa-DC (blancos conductores) o alterna-RF (blancos no conductores). Debido a las diferencias que existen entre diversos sistemas (diámetro del blanco), suele utilizarse la densidad de la potencia del blanco, medida como la potencia por unidad de área ( $Wcm^{-2}$ ).

**Temperatura de sustrato:** La aplicación de temperatura permite la eliminación de contaminantes en la superficie del sustrato mejorando la adhesión de la película, durante el proceso aumenta la energía superficial del sustrato aumentando la movilidad de los átomos que llegan a la superficie del recubrimiento, obteniendo una película homogénea y con bajos esfuerzos intrínsecos.

**Flujo de gases:** Variable que controla la cantidad de gas dentro del reactor y en el caso de Sputtering reactivo el control de los gases reactivos permite la obtención de la estequiometría del compuesto deseado, esta variable se mide en Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto (Standard Cubic Centimeter Per Minute sccm).

**Presión de Background:** Presión inicial requerida para el proceso de Sputtering para reducir la cantidad de impurezas tales como oxígeno u otros gases durante la deposición.

Los recubrimientos de platino e iridio serán depositados en el laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales RDAI (figura 17).



**Figura 17.** Magnetron sputtering AJA ATC 1500, laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales-RDAI, Universidad del Valle. (RDAI)

#### 1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las técnicas de caracterización nos permiten estudiar los materiales, según sus características químicas y físicas, sin embargo, cada técnica tiene sus limitaciones, lo cual hace necesario el uso de diferentes métodos para obtener un análisis completo (figura 18), con la ayuda de estas técnicas podemos resolver los problemas de rendimiento y fallas. La identificación superficial, estructural, química, mecánica, tribológica y corrosiva se realizarán por los siguientes métodos [11].



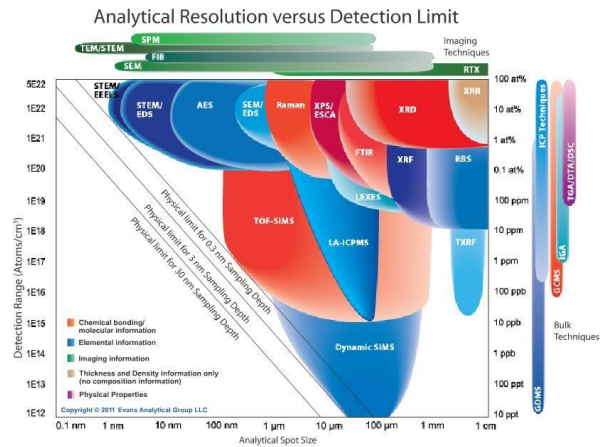


Figura 18. Resolución analítica vs rango de detección [11].

#### 1.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Es una técnica no destructiva aplicada al estudio de materiales cristalinos, permitiendo obtener información acerca de las fases y estructuras cristalinas del material en cuestión. Para el estudio de películas delgadas es de gran importancia en la obtención de propiedades estructurales tales como microdeformaciones, orientación preferencial (textura), distancias atómicas, tamaño de cristalito, parámetros de red y cambios de fases frente a variaciones de temperatura [12].

La ley de Bragg (Ec.1) describe las características de un haz de rayos x incidente sobre un material. El cual es posteriormente difractado formando un ángulo  $\theta$  con respecto a la superficie, dicha desviación es provocada por la interacción que hay entre el haz y un arreglo de planos tal y como se muestra en la figura 6.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $n$  es el orden de difracción,  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar en un determinado plano,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes y  $\theta$  el ángulo de Bragg. Este planteamiento indica que para que se lleve a cabo la difracción y detección de haces, las ondas difractadas deben formar interferencia constructiva [13].

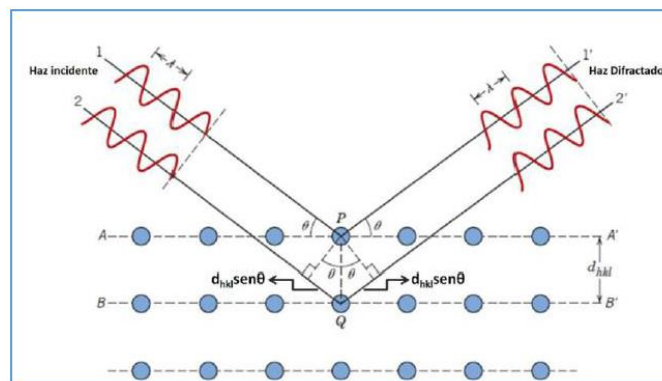


Figura 19. Difracción de rayos x sobre planos de átomos [13]

- Determinación del tamaño de cristalito y las microdeformaciones.

El tamaño del cristalito se encuentra definido como el tamaño del dominio coherente en donde ocurre la difracción de rayos X. Cada material posee una orientación característica, a su vez este puede contener más de una fase cristalográfica, esto quiere decir que las propiedades de un material dependen tanto de su composición química como también de su orientación, tamaño y tipo de estructura cristalina [14].

El tamaño de cristalito y las microdeformaciones se calculan utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ec.2), tomando en consideración factores tales como el ensanchamiento del pico originado por el cristal de la muestra estudiada y por el ensanchamiento instrumental.

$$\beta = \frac{0,9\lambda}{D \cos \theta} + 4\xi \tan \theta + \beta_0 \quad \textbf{Ecuación 2}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizada (1,54Å), D es el tamaño promedio del cristalito,  $\theta$  es el ángulo de Bragg en radianes,  $\xi$  son las microdeformaciones y  $\beta_0$  es el ensanchamiento instrumental del difractorómetro utilizado (0,03514°). Al linealizar se obtiene la siguiente relación (Ec.3).

$$(\beta - \beta_0) \cos \theta = \frac{0,9\lambda}{D} + 4\xi \sin \theta \quad \textbf{Ecuación 3}$$

Siendo la pendiente igual a  $4\xi$  y el intercepto  $0,9 \lambda/D$  [13]

#### 1.4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayo X (XPS), también conocida como espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA), es utilizada para obtener información química sobre las superficies de los materiales sólidos [15]. Definiendo la composición elemental de la superficie externa de un sólido (dentro de los primeros 10 nm).

La producción de fotoelectrones en su forma más simple describe un proceso de un solo paso en el que un electrón inicialmente unido a un átomo / ion es expulsado por un fotón. Dado que los fotones son un paquete de energía sin carga (masa en reposo cero), estos se aniquilan durante la interacción fotón-electrón con la transferencia completa de energía que se produce. Si la energía es suficiente, resultará una emisión del electrón del átomo / ión. La energía cinética almacenada en el electrón emitido es la cantidad medida [16].

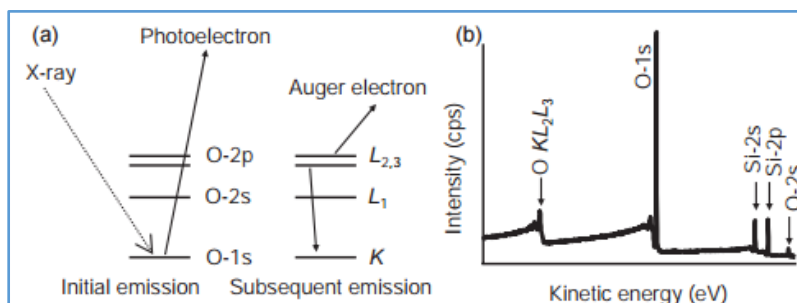
El análisis generalmente se lleva a cabo recolectando primero el espectro de energía sobre todas las energías accesibles y luego concentrándose en señales de fotoelectrones particulares. Esto garantiza que todos los elementos se contabilicen durante la cuantificación [16]. Aunque  $K.E_{XPS}$  es la cantidad registrada en XPS, es el  $B.E_{XPS}$  derivado el que se usa para construir el espectro de energía. Los valores de  $K.E_{XPS}$ ,  $B.E_{XPS}$  y la energía de fotones iniciadora ( $E_{ph}$ ) se relacionan a través de la expresión:

$$K.E_{XPS} = E_{ph} - \phi_{esp} - B.E_{XPS} \quad \textbf{Ecuación 4}$$

Donde  $\phi_{XPS}$  es la función de trabajo del instrumento. Esto está incluido ya que representa la energía mínima necesaria para eliminar un electrón del instrumento en el supuesto de que se analiza una muestra conductiva en contacto físico con el instrumento [16].



Un ejemplo esquemático de esta técnica se puede observar en la figura 20a, donde se representa el proceso de emisión de fotoelectrones del oxígeno presente en una oblea de silicio que lleva un óxido nativo. En la Figura 20b, se muestra un espectro de baja resolución (intensidad (I) frente a K.E. (energía cinética de las emisiones de los electrones al salir de la muestra)) recogido de una oblea de silicio [16].

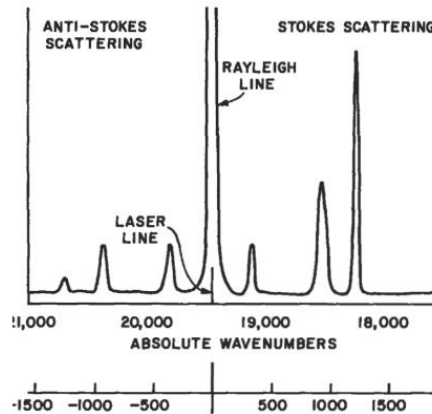


**Figura 20.** (a) Proceso del fotoelectrón (izquierda) y de excitación de barrera posterior (derecha) con los niveles de energía electrónica (estados estacionarios), (b) Espectro XPS obtenidos de una oblea de silicio que contiene un óxido de superficie analizado bajo radiación Mg-K $\alpha$  [16].

### 1.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Esta técnica consiste en un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  que se incide sobre una muestra, examinando la luz dispersada por dicha muestra. El campo eléctrico de la radiación incidente distorsiona la nube de electrones que hace los enlaces en la muestra, almacenando alguna energía. Al pasar la onda, la nube de electrones distorsionada se relaja y la energía almacenada es re radiada con la misma frecuencia de la luz incidente, esto se conoce como dispersión Rayleigh pero esta no da información sobre la composición de la muestra. La luz dispersada que presenta distintas frecuencias con respecto a la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman.

La interacción fotón-molécula puede ser explicada a través de mecanismos de transferencia de energía, específicamente a procesos inelásticos generados por la incidencia y dispersión de fotones que producen pequeñas variaciones en la frecuencia, estos cambios son estrictamente dependientes del estado de excitación de una molécula o material específico. Si el fotón dispersado posee menor energía que el incidente, la luz es observada por el detector a una frecuencia menor que la luz incidente, esta condición hace referencia a la dispersión Raman Stokes. Mientras que si el fotón generado posee mayor energía que el fotón incidente, la frecuencia observada será mayor que la del láser y se producirá el espectro anti-Stokes. Esta configuración se muestra en la figura 21 [17].



**Figura 21.** Esquema del espectro Raman, que muestra la línea Rayleigh, que muestra la dispersión Anti-Stokes y Stokes [17].

#### 1.4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM-EDS)

##### 1.4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es un método para obtener imágenes de alta resolución de superficies. El SEM usa electrones para obtener imágenes, del mismo modo que un microscopio óptico usa luz visible. El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido consiste en la generación de un haz de electrones incidentes sobre la cámara de la muestra. Los electrones son producidos por una fuente de emisión térmica, como un filamento de tungsteno calentado, o por un cátodo de emisión de campo. La energía de los electrones incidentes puede ser tan baja como 100 eV o tan alta como 30 keV dependiendo de los objetivos de la evaluación. Los electrones se enfocan en un haz pequeño mediante una serie de lentes electromagnéticas en la columna SEM, este haz es deflectado por las bobinas electromagnéticas hacia la muestra para realizar un barrido y así obtener las imágenes [17].

La imagen SEM depende principalmente del tipo de barrido realizado, de los electrones producidos, del material y su morfología. Una vez que el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se producen una variedad de interacciones de electrones secundarios, electrones elásticos, rayos x y cátodo-luminiscencia [6].

##### 1.4.4.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS o EDX) es una técnica de microanálisis químico utilizada junto con la microscopía electrónica de barrido (SEM). La técnica EDS detecta los rayos X emitidos por la muestra durante el bombardeo por un haz de electrones para caracterizar la composición elemental del volumen analizado. Una vez la muestra es bombardeada por el haz de electrones del SEM, estos son expulsados de los átomos que componen la superficie de la muestra. Las vacantes de los electrones son ocupadas por electrones de un estado superior emitiendo un rayo X característico del elemento del cual salió [17].

#### 1.4.5 ANÁLISIS SUPERFICIAL

### 1.4.5.1 PERFILOMETRÍA

La caracterización por perfilometría es de gran importancia en el análisis superficial de películas delgadas, permitiendo calcular parámetros tales como espesores, rugosidad, áreas y esfuerzos intrínsecos. El equipo se compone punta fina de diamante, con un radio entre 0.5 a 2 Micras, esta punta ejerce una presión sobre la superficie de aproximadamente  $4.9 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ . Cuando se hace un barrido la punta registra variaciones e irregularidades en el eje vertical de la muestra, esta señal es convertida a una señal eléctrica que se mide y almacena con ayuda de un transductor. El instrumento cuenta con una resolución vertical de 1 nm, pudiendo analizar distancias hasta de 200 mm y tomar hasta 300.000 puntos durante un barrido [18].

- **Rugosidad**

Algunos de los indicadores superficiales que permiten cuantificar la morfología superficial son la rugosidad media ( $R_a$ ) y la rugosidad cuadrática ( $R_q$ ), las cuales se encuentran definidas matemáticamente como se muestra en la Ec.5 y Ec.6.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad \text{Ecuación 5}$$

$$R_q = \left( \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde L se define como la longitud del perfil y z es la altura media determinada a partir de la línea media, este valor se puede observar en la figura 22. Análogamente un buen indicador de la forma en que se distribuyen las asperezas en una superficie es la relación  $R_q / R_a$ , dado que si  $R_q / R_a \leq 1.11$  la distribución de alturas del perfil tiende a ser sinusoidal, mientras que si  $1.2 \leq R_q / R_a \leq \infty$  su distribución de alturas tendrá una forma aleatoria, con picos que pueden ser determinados con una función gaussiana o lorentziana [19].

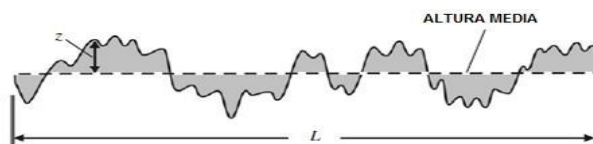


Figura 22. Perfil de una muestra de longitud L y altura z tomada con un perfilómetro [19].

- **Esfuerzos Intrínsecos**

Son esfuerzos generados durante la deposición y crecimiento de la película delgada, estos están relacionados con la formación de defectos, microestructura y diferencias de parámetros de red y coeficientes de expansión térmica que se produce entre la película y el sustrato. Estos junto con los esfuerzos térmicos hacen parte de los esfuerzos residuales, este planteamiento se expresa mediante la ecuación 5 [20].

$$\sigma_f = (T) + \sigma_i \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $\sigma(T)$  son los esfuerzos térmicos y  $\sigma_i$  son los esfuerzos intrínsecos. Cabe resaltar que durante el proceso de deposición no hubo influencia de los esfuerzos térmicos,

puesto que no se presentó diferencia entre la temperatura del sustrato y del reactor, siendo esta variable despreciable y por lo tanto los esfuerzos residuales serían aproximadamente iguales a los esfuerzos intrínsecos ( $\sigma_r \approx \sigma_i$ ) [20].

Una forma experimental de medir este tipo de esfuerzos fue propuesta por **Stoney** en 1909, la cual utiliza la curvatura de la muestra para determinar la magnitud y el tipo de esfuerzo producido por PVD [19-21]

$$\sigma_f = \frac{E_s}{1-\nu_s} \frac{t_s^2}{6t_f} \left( \frac{1}{R} \right) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde E y  $\nu$  corresponden al módulo de Young y a la razón de Poisson respectivamente. Más aun la curvatura k del material (Ec. 9), es obtenida a partir del ajuste de mínimos cuadrados realizando un perfil del recubrimiento a través de perfilometría. En donde las variables L y B representan la longitud del perfil y el máximo de la curvatura respectivamente.

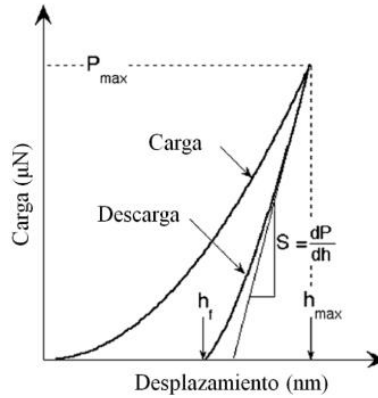
$$k = \frac{l^2}{8B} \quad \text{Ecuación 9}$$

A su vez cabe mencionar que las películas delgadas fabricadas por PVD generan dos tipos de esfuerzos (compresión y tensión), por tal razón es posible dar un estimado de la forma en que se deforma la película a partir del cálculo de este parámetro [22].

#### 1.4.6 PROPIEDADES MECÁNICAS: NANOINDENTACION

Las técnicas de nanoindentación están basadas en la medida de la deformación plástica (huella de indentación) producida en la superficie del recubrimiento después de la aplicación de una carga sobre un indentador (normalmente una punta de diamante). La dureza está determinada por el cociente entre la fuerza normal aplicada, y el área geométrica proyectada, en el caso de este estudio una punta tipo Berkovich, teniendo como unidad el Pascal, aunque también se usa  $\text{Kg/mm}^2$ . Cabe resaltar que muchas investigaciones han podido establecer que por debajo del 10% del espesor total del recubrimiento, existe la mínima influencia del sustrato en la medición de dureza y módulo de elasticidad [23].

Con el fin de determinar dichas propiedades se utiliza la nanoindentación. Esta técnica combina la utilización de un indentador tipo Berkovich y la obtención de curvas de carga y descarga (figura 23). El modelamiento y obtención de la dureza y módulo de elasticidad se realiza empleando el método de Oliver y Pharr. Hay diferentes variables que influyen en el sistema tales como el tipo de indentador, la complianza, la desviación térmica y el área de contacto [23, 24]. Al alcanzar el valor máximo de una curva de carga (con  $h=h_{\max}$ ), la curva de descarga no regresa por el mismo camino debido a la deformación plástica residual (con  $h=h_r$ ), como se observa en la figura 24. Para obtener la dureza (H) se utiliza la ecuación 8 [25].



**Figura 23.** Curva carga-descarga para el ensayo de nanoindentación [25]

$$H = \frac{F_{max}}{26,43h_r} \quad \text{Ecuación 10}$$

El módulo de elasticidad E se obtiene de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{red} \sqrt{A} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde S es la rigidez de contacto (que es la pendiente de la recta proyectada del inicio de la curva de descarga), A es el área proyectada de la huella,  $\nu$  es el módulo de Poisson y  $E^*$  es el módulo de elasticidad reducido [24].

#### 1.4.7 RAYADO

La técnica más utilizada para obtener una medida de la adhesión es el rayado dinámico, la cual consiste en generar un rayado controlado a una distancia y una razón de carga controlada. La punta, usualmente de diamante y cónica tipo Rockwell se mueve a través de la superficie de forma incremental o progresiva.

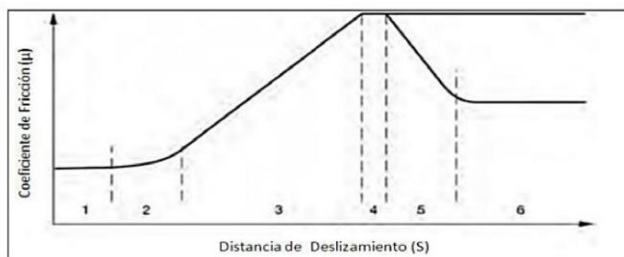
A cargas pequeñas, el coeficiente de arrastre corresponde a la interacción entre la punta de diamante y el recubrimiento, pero al aumentar la carga la interacción se presenta también con el sustrato induciendo diferentes mecanismos de falla. Las fallas en el recubrimiento se presentan con un cambio de pendiente en la curva coeficiente de arrastre versus distancia. La carga crítica se determina gráficamente trazando una recta vertical en la distancia a la cual se presenta el cambio de pendiente en la curva de coeficiente de arrastre versus distancia y una línea horizontal cuando corta con la recta de carga aplicada versus distancia indicando la carga a la cual se presentó el cambio de pendiente o la falla. Sin embargo, la carga crítica, que se considera una medida de la adhesión y que se identifican en la curva de coeficiente de arrastre y carga aplicada vs la distancia recorrida, se soporta con las micrografías. De modo que cuando aparecen fallas cohesivas o adhesivas en el recubrimiento como grietas o espalaciones respectivamente, la norma ASTM C 1624-05 contiene la información completa del tipo de fallas mostradas para diferentes combinaciones de recubrimientos y sustratos, teniendo en cuenta las posibles combinaciones que se pueden obtener según sus propiedades mecánicas [26].

#### 1.4.8 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Hay diferentes técnicas que permiten medir el coeficiente de fricción, las cuales se basan en la determinación del volumen del material desgastado en una muestra, por la acción de una punta redondeada de un material duro, sometida a una carga que se desliza repetidamente sobre la superficie de la muestra en este caso un recubrimiento. Regularmente los equipos que miden el coeficiente de desgaste, incorporan un sistema de medida con el que se obtienen los valores para el coeficiente de fricción a medida que transcurre el ensayo [25]. Del experimento se puede obtener múltiples datos, entre los que se encuentran las etapas del coeficiente de fricción y durabilidad de los recubrimientos, el coeficiente de desgaste en unidades de  $10^{-5}\text{mm}^3/\text{Nm}$  y haciendo uso de un microscopio electrónico, se pueden identificar los modos de falla y mecanismos de desgaste.

- **FRICCIÓN O ROZAMIENTO**

Si dos superficies en contacto se encuentran en movimiento relativo, surge como resultado una fuerza tangencial que se opone al movimiento, definida como fuerza de fricción ( $F_r$ ). La fricción no es como tal una propiedad de los materiales, sino más bien surge como respuesta del sistema trabajando en conjunto [27]. Durante un ensayo de tribología, tanto el contacto deslizante como la fricción evolucionan con el tiempo, dividiendo su comportamiento en etapas generales que pueden o no presentarse. Estas se encuentran descritas como periodo de inicio, estado estacionario y posterior destrucción. Un desempeño deseable en un ensayo tribológico sería obtener un periodo de inicio estable y controlado con un estado estacionario duradero [28, 29]. Sue y Sin [28], postulan la curva que caracteriza un ensayo de tribología (coeficiente de fricción vs distancia de desplazamiento, número de ciclos o tiempo de recorrido), este diagrama se encuentra dividido en 6 etapas (ver figura 24).



**Figura 24.** Desarrollo de la fricción en el tiempo [28].

**Etapas 1:** Inicialmente, la fuerza fricción es debida al pulimiento de las asperezas de la superficie. La adhesión no es significativa en este periodo. En esta etapa el COF se debe en gran medida a las condiciones de superficie y las condiciones ambientales.

**Etapas 2:** El pulimiento de la superficie influye en la eliminación de las impurezas, debido a esto se presenta un leve incremento en el coeficiente de fricción por la interacción química ocasionada por el par tribológico.

**Etapas 3:** El coeficiente de fricción aumenta debido a la cantidad de partículas de desgaste atrapadas entre el par tribológico. La continua deformación de asperezas y el efecto de la adhesión aumentan debido a las grandes áreas limpias en la interface, estas quedan atrapadas y forman arado.

**Etapas 4:** El número de partículas de desgaste atrapadas entre las superficies se mantiene constante debido a que el número de partículas atrapadas que entra es el mismo que el número de partículas que salen de la interfaz, de tal forma la adhesión también se mantiene constante, representando un estado estacionario.

**Etapas 5:** Se generan un pulimiento de la superficie debido al rozamiento de las partículas cuando estas son duras, haciendo que la fuerza de fricción disminuya, porque las partículas de desgaste no pueden anclar tan fácilmente a una superficie pulida.

**Etapas 6:** El coeficiente de fricción se estabiliza lentamente y alcanza un valor de estado estacionario [28].

#### • DESGASTE

El término desgaste hace referencia a la pérdida o remoción de material cuando dos superficies sólidas se encuentran en movimiento relativo, incluyendo cualquier tipo de deterioro superficial que resulte del contacto entre el par y las reacciones químicas de la interfase con el ambiente. El desgaste supone grandes costos industriales, puesto que eventualmente todas las piezas que involucren fricción entre pares, deben ser reemplazadas o re-manufacturadas representando tiempo y dinero [28, 29].

El modelo de Archard [27, 28] propone la forma más generalizada y simple de calcular la tasa de desgaste (K), como la relación entre el volumen perdido (V) y la distancia de deslizamiento multiplicada por la carga aplicada al sistema. El planteamiento mencionado se muestra en la siguiente ecuación:

$$k = \frac{V}{d \cdot F_N} \quad \text{Ecuación 12}$$

Análogamente el volumen perdido (V) se calcula haciendo uso del teorema de Pappus [30], el cual plantea que el volumen desgastado es proporcional al área de desgaste promedio ( $A_w$ ) multiplicada por el perímetro de la pista ( $2\pi r$ ), donde  $r$  es el radio de la pista en mm y  $A_w$  es Obtenida por perfilometría.

$$V = A_w \cdot 2\pi r \quad \text{Ecuación 13}$$

#### • MECANISMOS DE DESGASTE EN RECUBRIMIENTOS.

Durante los procesos abrasivos los materiales en contacto pueden ser removidos, expulsados o quedar atrapados en la interfase como partícula libre de desgaste. Los mecanismos de desgaste generalmente se dividen en: adhesión, abrasión, fatiga y desgaste químico (triboquímico). Los tipos o formas de desgaste dependen del tipo de contacto, geometría y ambiente, presentando procesos simultáneos que combinan diferentes mecanismos de desgaste, entre los que se encuentran, el desgaste por deslizamiento, rodadura, fretting, erosión, impacto o cavitación [27, 28, 29, 31, 32].

**Desgaste Adhesivo:** Es producido en los puntos de contacto real bajo deformación plástica, dando como resultado una adhesión instantánea entre las asperezas de las dos



superficies en contacto. Esto causa separación del material que puede quedar adherido y transferido a la otra superficie o también desprenderse como partícula de desgaste libre.

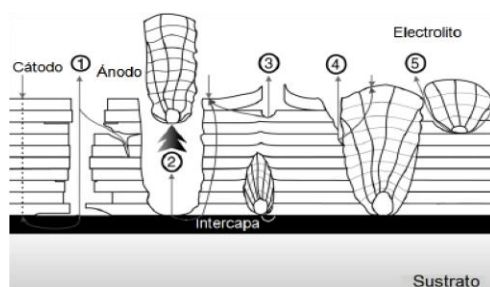
**Desgaste Abrasivo:** Ocurre cuando partículas duras (tercer cuerpo) o asperezas de la superficie con mayor dureza del par tribológico, se deslizan sobre la superficie y producen deformación plástica y fractura.

**Desgaste por fatiga:** A causa de los repetidos ciclos de carga y descarga a los que están sometidas las superficies de los materiales se puede inducir la formación de grietas superficiales o sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclo resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes agujeros en la superficie.

**Desgaste químico:** Sucede cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo. Por ejemplo, el oxígeno del aire promueve el desgaste por oxidación. La formación de capas de óxido por la reacción con el ambiente y la acción deslizante produce el desgaste de la superficie a causa de la combinación simultánea de los dos procesos [28, 33].

#### 1.4.9 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

La resistencia electroquímica en recubrimientos se encuentra definida por la microestructura, los defectos presentes en la película (grietas, poros, macrogotas), la capacidad de pasivación y la corriente catódica que circula por la capa protectora. El ataque corrosivo puede aparecer en forma de corrosión localizada (picado), que, en combinación con los poros, alcanzan el material base degradándolo y provocando que la película se delamine. En la figura 25 se presentan los mecanismos de corrosión presentados en películas delgadas [34, 35].



**Figura 25.** Mecanismos de corrosión presentes en recubrimientos [34].

En la etapa 1, los defectos locales, tales como picados son rutas directas entre el ambiente corrosivo y la intercapa / sustrato. La lámina subyacente / sustrato será atacado por la corrosión galvánica inducida tan pronto como la capa de recubrimiento está perforado. Pero, una delgada intercapa desempeña un papel importante en la inhibición de un ataque corrosivo, ya que la lámina interrumpe el ataque directo del sustrato a través de los defectos de los recubrimientos.

Parte del recubrimiento se desprende de la superficie de la película, causando un poro en el recubrimiento. Este defecto puede proporcionar la difusión directa que pasa por medio de la corrosión. De esta manera, la pila de corrosión galvánica se ha establecido, y la corrosión localizada domina los procesos de corrosión (etapa 2). Una adherencia deficiente permite que el electrolito penetre fácilmente en los poros y la corrosión de los

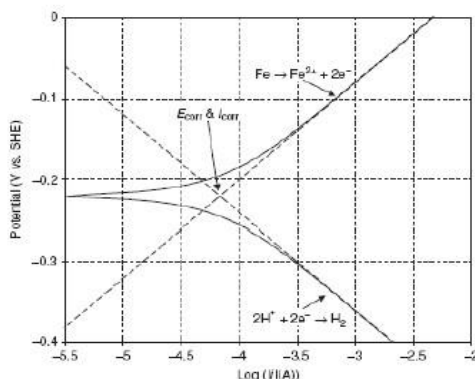


recubrimientos iniciará, esto se debe al bajo grado de enlace químico, bajo contacto interfacial y altas tensiones residuales (3).

La corrosión galvánica es causada principalmente por las diferencias de energía de enlace y la composición química entre el recubrimiento de la matriz y las microgotas (4). En la etapa 5, las microgotas dan lugar a efecto de sombra que limitan una difusión superficial de adátomos. La parte inferior de la microgota es poco densa mientras que la porción del recubrimiento crecido en la parte superior de esta se compone de una estructura densa. Esto da lugar a corrosión por crevice con la correspondiente disminución del pH, conduciendo a un ataque severo [34].

## CURVAS DE POLARIZACIÓN

Los diagramas de polarización de la corrosión son gráficos de potencial (v) contra densidad corriente (I), por medio de los cuales se puede predecir comportamiento a la corrosión. Para construir el diagrama de polarización, se utilizan tres electrodos, el de trabajo o muestra a analizar, el electrodo de referencia y el contra electrodo, que usualmente es de platino [35]. Seguidamente se pasa a establecer experimentalmente un barrido de polarización, obteniendo en primer lugar el potencial de corrosión ( $i=0$ ); de esta forma el electrodo de trabajo se polariza, tanto anódica como catódicamente para establecer las pendientes tafel de la figura 26. Una vez establecido el potencial en los sitios nobles y activos del sistema, se pasa a construir el diagrama de polarización [34-37].



**Figura 26.** Diagrama de polarización para un acero al carbono [38].

La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión a través de la ley de Faraday:

$$V_{corr}(mpy) = 0.13(I_{corr}) \frac{W_e}{\rho} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde  $W_e$  es el equivalente electroquímico al peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica,  $\rho$  es la densidad del material de prueba en g/cm<sup>3</sup> y 0.13 es una constante que utilizada en la ecuación de velocidad de faradat y el factor de conversión necesario para dar la tasa de corrosión en milímetros por año (MPY), cuando  $I_{corr}$  es expresada en  $\mu\text{A}/\text{m}^2$  [39].

#### 1.4.10 PROPIEDADES BIOCOMPATIBLES.

El diseño y la selección de un biomaterial dependen de su aplicación específica con el fin de asegurar sus propiedades con el tiempo y evitar el rechazo. Para ser considerado como biomaterial, además de no inducir inflamación, reacciones tóxicas y síntomas alérgicos en el cuerpo, este debe ser biocompatible, biofuncional, bioactivo, bioinerte y esterilizable.

La superficie del biomaterial, estando directamente expuesta al organismo vivo, juega un papel crucial en lo que respecta a la biocompatibilidad. Cuando se considera este problema, las características físicas, morfológicas y biológicas se pueden adaptar para promover la mejora en la interacción del biomaterial y el tejido.

El éxito del biomaterial para una determinada aplicación está relacionado, además de los elementos específicos para los biomateriales citados anteriormente, con sus propiedades físicas, químicas y mecánicas y biocompatibles [40], en esta última encontramos:

- **Humectabilidad.**

La humectabilidad (hidrofobicidad / hidrofiliidad) es uno de los parámetros que afectan la respuesta biológica del biomaterial y describe el equilibrio entre las interacciones intermoleculares de la superficie de un sólido con un líquido. Entre las propiedades afectadas se encuentran la adsorción de proteínas, la adhesión / activación plaquetaria, la coagulación sanguínea y la adhesión celular y bacteriana. Las superficies hidrófobas son, generalmente, consideradas como más adsorbentes de proteína que las superficies hidrófilas debido a las interacciones hidrofóbicas que ocurren en la superficie en contraste con las fuerzas de solvatación que son repelentes al agua en relación con el agua ligada a la superficie hidrofílica [40].

- **Crecimiento Celular.**

La proliferación celular se define como un aumento en el número de células secundario al crecimiento y la división celular.

Existen varios métodos para medir la proliferación celular, y varían en cuanto a la fase de crecimiento y división celular que evalúen, el equipo y la experiencia requeridos, si se pueden realizar estudios adicionales en paralelo o en serie, y qué tipos de células / los tejidos pueden estudiarse mediante ese ensayo [41].

## REFERENCIAS CAPÍTULO 1

- [1] Carmona, J. M. G. Producción de películas de Nitruro-Titanio-Alumino-Vanadio (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato por la técnica de PAPVD. *Universidad Nacional de Colombia*, Pag. 22, 2007.
- [2] Seshan, K; "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", New York: Noyes Publications, 2012.
- [3] Bunshaw, R; "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings", Oxford: Elsevier Inc; 2010.
- [4] Pauleau, Y; "Handbook of Thin Films Materials", New York: Academic Press, 2002
- [5] Albella, M; "Ciencia y Tecnología de capas delgadas", Biblioteca de ciencias, 2003.
- [6] Albella, J, "Ciencia y tecnología de capas delgadas, Biblioteca de ciencias", 2003.
- [7] Devia, M; Restrepo, A; Ruden, A; GonzalezJ; Sequeda, F; "The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique", Manizales: Laboratorio de Física del Plasma, 2009.
- [8] Matin, P; "Handbook of vacuum arc science and technology", William Andrew Publishing/Noyes publications; 1995.
- [9] Holmberg, K; & Mathews, A. Coatings tribology properties, mechanisms, techniques and applications in Surface engineering, Elsevier, 2009.
- [10] CNEA, J. Procesamiento de materiales por Plasma, *Cuarto curso latinoamericano, CNEA (Comisión nacional de energía atómica), JICA (Agencia de cooperación internacional del Japón)*; Vol. 4, Pag. 6-31, Agosto 2001.
- [11] EAG, «EAG Evans Analytical Group» 1/07/2016. [En línea]. Available: <http://www.eag.com/mc/analytical-techniques.html>.
- [12] Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. M. De Graef, M. E. McHenry. Cambridge university press, 2007.
- [13] D. Callister (2009), Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, editorial Reverte.
- [14] CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. 2, ilustra. Michigan, 1978.
- [15] Materials Evaluation and Engineering, Inc. "Handbook of Analytical Methods for Materials", *Printed in the United States of America*, 2001.
- [16] Heide, P. V. D; 2012. *X-Ray photoelectron spectroscopy: An introduction to principles and practices*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [17] R. Brundle (1992), Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films, Gulf Professional Publishing, p. 199.
- [18] Ficha técnica y manual KLA Tencor, Alpha-Step D-120 Stylus profiler, Development Series, 2014.

- [19] C. Mate (2008), Tribology on the small scale: A bottom up approach to friction, lubrication and wear, Oxford university Press.
- [20] J.Vlassak, "Thin Film Mechanics", Harvard University, Spring, 2004.
- [21] A. Fischer, "Introduction to contact Mechanics, Springer, second edition, 2007.
- [22] Vincent S. Smentkowski "Trends in Sputtering" Review Progress in Surface Science, Vol. 64, pp. 1-58, 2000.
- [23] A. Dey, K. Mukhopadhyay, D. Basu, "'Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating", Ceramics International, vol. 35, pp. 2295-2304, 2009
- [24] W. Oliver, G. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", Journal Materials, vol. 19, pp. 3-20, January 2004.
- [25] J. Albella (2003), Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones, editorial CSIC-Press, pp. 25-532.
- [26] ASTM. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of. In: Reapproved, vol. 05, No. 2010, 2013, pp. 1–29.
- [27] C. Mate (2008), Tribology on the small scale: A bottom up approach to friction, lubrication and wear, Oxford university Press.
- [28] A. Matthews, K. Holmberg (2009), "Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, tribology and interfaz engineering series", El Sevier, 2nd ed, 2009.
- [29] K. Zum (1987), "Microstructure and wear of materials", Tibology Series, Elsevier.
- [30] T. Oberle, "Properties Influencing Wear of Metals", Journal of Metals, vol. 3, pp. 438-439, 1951.
- [31] K. Miyoshi (2001), Solid Lubrication Fundamentals and Applications, Marcel-Decker Inc, USA.
- [32] A. Lansdown, "Lubrication and Lubricant Selection. Professional Engineering", 2004.
- [33] K. Holmberg, A. Matthews (2000), Tribology of thin coatings, Ceramics International, vol. 26, pp. 787-795.
- [34] S. Ahn, J. Lee, J. Kim, "Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects", Surface and Coatings Technology, vol. 177-178, pp. 638-644. January 2004
- [35] A. Korhonen, "'Corrosion of thin hard PVD coatings", Vacuum, vol. 45, pp. 1031-1034, 2004.
- [37] R. Winston (2008), "Corrosion and corrosion control", John Wiley & Sons.
- [38] R. Pierre (2008), "Corrosion Engineering, Principles and practice", Nueva York, Mc Graw Hill Professional, pp.67

[39] ASTM G59-97 (2014) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

[40] Santos, V. d., s.f. *Biomaterials: Characteristics and Properties*. [En línea] Available at: <file:///C:/Users/user/Downloads/9783319586069-c2.pdf> [Último acceso: 2018].

[41] George A. Romar, Thomas S. Kupper, Sherrie J. Divito. Research Techniques Made Simple: Techniques to Assess Cell Proliferation. *Science Direct*, 136(1).

## CAPITULO 2: METODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.1 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

Las probetas de acero AISI 316L se adquirieron comercialmente en forma de barra cilíndrica de una pulgada de diámetro (2.54 cm), la cual fue fraccionada en cilindros de 5.40 mm de espesor. Se pulió la superficie de las probetas usando un papel abrasivo de carburo de silicio con granulometrías crecientes desde 80-1200, siguiendo la descripción de la norma ASTM E3-11 [1]. Antes de ingresar los sustratos al reactor de PVD, estos fueron sometidos a un lavado en un equipo ultrasónico marca “Rio grande” (Modelo UD50SH-2L), en solución de alcohol isopropílico durante 15 min con el fin de eliminar agentes extraños (grasas, polvos, etc.) debidos a la manipulación de las probetas, los cuales pueden afectar de manera negativa las condiciones de adhesión de los recubrimientos. De igual manera se limpian los sustratos de silicio (111) y sílice fundida (dynacil).

### 2.2 DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Para la deposición de los recubrimientos de los materiales propuestos se utilizó un sistema Magnetron sputtering DC, marca AJA International ATC 1500, perteneciente al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle. Se usó un blanco de platino de 99.99% de pureza, de diámetro 2 pulgadas y de espesor 3 mm, adquirido de manera comercial en la compañía PLASMATERIALS.

Se realizó un proceso de “plasma cleannig” a una presión de 3 mTorr, un flujo de argón de 10 SCCM, un voltaje de 454 V y una potencia del blanco de 50 W, durante 10 minutos. Esto con el fin de limpiar impurezas que no fueron eliminadas en el ultrasonido y así activar la superficie de los sustratos para que el crecimiento de las capas iniciales sea lo más homogénea posible.

La figura 27 muestra la variación de la presión con respecto al tiempo del sistema de evacuación del reactor. El proceso de deposición de los recubrimientos debe alcanzar una presión base de  $6 \times 10^{-6}$  torr, teniendo en cuenta que se requiere de 7 horas de evacuación previa.

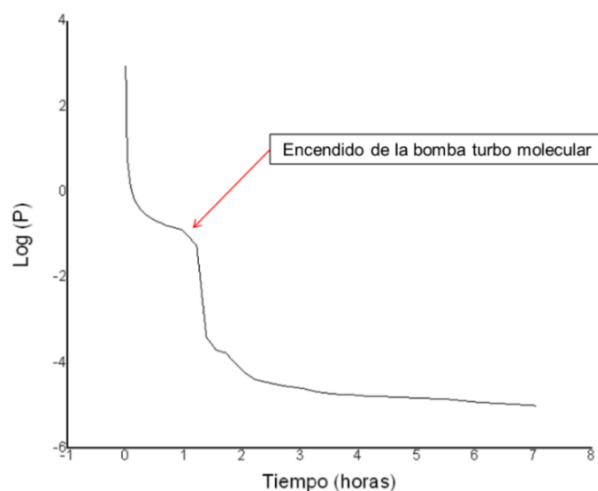


Figura 27. Curva de Log P vs tiempo.

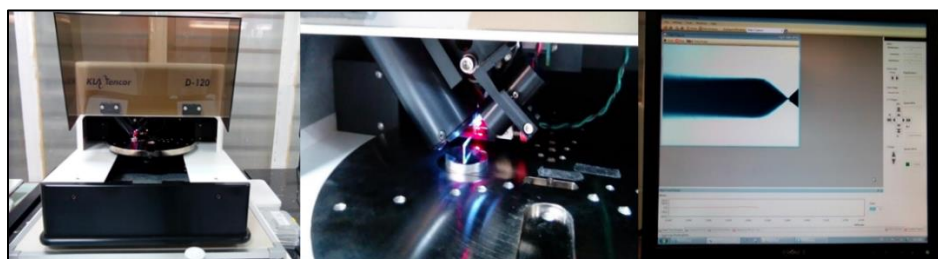
Una vez realizado el proceso de limpieza con plasma, se procede a determinar la tasa de deposición para establecer el espesor de las películas en función del tiempo. Durante el proceso las muestras se ubicaron de manera simétrica sobre el porta-sustrato, para obtener una distribución de espesores lo más homogénea posible. Se procedió a depositar Pt en una atmosfera de nitrógeno con sus respectivos flujos durante 20 min, y se midió el espesor por medio de perfilometría, calculando el tiempo para la deposición de 500 nm para cada recubrimiento, teniendo en cuenta que se realizó una capa semilla durante 6 minutos y el espesor se determina de la misma forma. Los parámetros del proceso para la preparación de los recubrimientos se encuentran resumidos en la tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros para la deposición de películas de Pt-N.

Material	Blanco Precursor	Presión de trabajo (mtorr)	Flujo Ar (SCCM)	Flujo N <sub>2</sub> (SCCM)	Potencia del blanco (W)	Tiempo de deposición (min)
Pt	Pt (99.99%)	3	10	0	50	43
Pt-N				0,25		52
Pt-N				0,50		53
Pt-N				0,75		45

## 2.3 PERFILOMETRIA

El análisis de las características superficiales se realizó haciendo uso de un perfilómetro KLA Tencor AlphaStep-D120 (figura 28), perteneciente laboratorio RDAI, este posee una sonda stylus (aguja) con punta de diamante que le permite obtener perfiles con resoluciones desde 100  $\mu\text{m}$  hasta 10  $\text{\AA}$ , en el cual se realizaron las respectivas mediciones de rugosidad, espesor y esfuerzos residuales. Las condiciones para cada ensayo se observan en la tabla 2.



**Figura 28.** Perfilómetro KLA Tencor AlphaStep-D120 perteneciente al grupo de investigación RDAI de la Universidad del Valle.

**Tabla 2.** Condiciones utilizadas para la medición de rugosidad, espesor y esfuerzos residuales.

Prueba	Distancia (mm)	Velocidad (mm/s)	Rango ( $\mu\text{m}$ )	Fuerza (mg)
Rugosidad	6,4	0,05	400	10,0
Espesor	1	0,05	400	10,0
Esfuerzos	20	0,20	400	10,0

El espesor se determinó trazando una línea con un marcador indeleble sobre la superficie de los silicios previo a la deposición. Una vez obtenidas las películas, se retiró dicha línea haciendo uso de un hisopo de algodón impregnado con alcohol isopropílico y se procedió



a determinar la diferencia de alturas entre el sustrato y la superficie recubierta, tomando 10 perfiles por cada silicio. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Espesores promedio para los recubrimientos de Pt y Pt-N.

<b>Recubrimiento</b>	<b>Espesor (nm)</b>
Pt	726,07 ± 13.70
Pt-N; N:0,25	670,77 ± 37.096
Pt-N; N:0,50	686,27 ± 28.567
Pt-N; N:0,75	624,93 ± 33.532

Los esfuerzos residuales de las películas se determinaron haciendo uso de un sustrato de sílice fundida de 0.508 mm espesor, en el cual se midió 4 perfiles distanciados cada 15° con los parámetros establecidos en la tabla 2. Una vez medidos, el software del equipo determinó la curvatura y los esfuerzos por medio de la ecuación de Stoney.

Para la medición de la rugosidad media ( $R_a$ ) y la rugosidad cuadrática ( $R_q$ ) del sustrato y de los recubrimientos, se halló el promedio y su respectiva desviación estándar a 3 probetas para cada composición y en cada una se realizaron 20 mediciones siguiendo las condiciones mostradas en la tabla 2.

## 2.4 Microscopia Electrónica de Barrido SEM-EDS

La caracterización morfológica superficial de los recubrimientos luego de realizar los ensayos tribológicos y electroquímicos (descritos más adelante), se estudió mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido en un equipo JEOL JMS-6480 LV, perteneciente a la escuela de Ingeniería de Materiales (EIMAT) de la Universidad del Valle. Además, el equipo cuenta con una sonda EDS marca Oxford Instruments INCA Penta FETx3 modelo 7573, la cual permitió obtener datos cuantitativos de la composición química elemental del material durante su inspección.

## 2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: Estructura Cristalina

Las propiedades cristalográficas se determinaron a partir de la técnica de difracción de rayos X utilizando un equipo Rigaku Smartlab. Para permitir la difracción de los planos atómicos perpendiculares a la superficie de la muestra, se utilizó la técnica de incidencia rasante. Se usó una fuente de rayos X de Cu  $K\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda$  de 1,54 Å, se utilizó un filtro de níquel, los datos fueron obtenidos bajo condiciones de ángulo de incidencia rasante de 0.2°, en un rango de  $2\theta$  de 10° a 80° con un tamaño de paso de 0,020°.

Los parámetros de red de las estructuras se obtuvieron por medio del software PDXL y la base de datos ICDD. El procedimiento para obtener esta información inició con la identificación de los picos de difracción e indexándolos con sus respectivos índices de Miller, posteriormente el software utilizó el histograma de intensidades con el fin de ajustar el patrón a un perfil de intensidades de la forma Pseudo-Voigth. Los parámetros son obtenidos a partir del cálculo del factor de estructura, factor de polarización y de absorción. Posteriormente, se realizaron interacciones por mínimos cuadrados con el fin de reducir el error por ajuste hasta tener diferencias entre iteraciones de 1 Å

La familia de planos a los que pertenecen los picos, se determinaron al compararlos con las cartas PDF del software X'pert High Score Plus, que son indexados posteriormente. A partir del cual se determinaron el tamaño de cristalito y las microdeformaciones (utilizando la ecuación de Scherrer explicada en el marco teórico del presente documento), estructura cristalina y el parámetro de red [2, 3].

## 2.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X: Composición química

La composición química de los materiales depositados se determinó por medio de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), en un equipo PHI 5000 Versaprobe ubicado en la Universidad de Texas en Dallas. Se utilizaron un ánodo de Al a 24.5 W de potencia y tamaño de spot de 100  $\mu\text{m}$ . También se realizaron pulverizaciones a la superficie de las muestras por medio de un haz de iones de Ar con un voltaje de 1kV y corriente de 0.5  $\mu\text{A}$ , con el fin de realizar los perfiles de profundidad. Seguido a esto se tomaron espectros XPS y se repitió la prueba hasta encontrar el sustrato de Si. A todos los espectros angostos se le realiza una corrección de background utilizando una función Shirley BG.

## 2.7 NANOINDENTACIÓN Y RAYADO

- **Nanoindentación: Propiedades Mecánicas**

Las propiedades mecánicas como dureza, módulo de elasticidad y resistencia a la deformación plástica se determinaron a través del ensayo de nanoindentación instrumentada, se utilizó un equipo NANOVEA M1 Hardness Tester perteneciente al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI. Este utiliza un indentador Berkovich de punta de diamante acoplado a un cabezal de nanoindentación junto con un marco de control de desplazamientos con una complianza de 0.00035  $\mu\text{m}/\text{mN}$ . La obtención y análisis de los datos se realizó utilizando un software, que a través del modelo de Oliver y Pharr, realiza correcciones a la desviación térmica del indentador, penetración inicial y área de contacto, teniendo en cuenta los respectivos ajustes, luego de realizar indentaciones por debajo del 10% del espesor del recubrimiento [4]. Las condiciones de ensayo se observan en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros del ensayo de nanoindentación.

Carga máxima (mN)	Carga de contacto inicial (mN)	Complianza ( $\mu\text{m}/\text{mN}$ )	Número de puntos en la carga	Número de puntos en la descarga	Matriz
0.1-5	0.015	0.00035	30	50	5x5

- **Rayado: Adhesión de los recubrimientos**

La adhesión de los recubrimientos se determinó mediante pruebas de rayado dinámico usando un equipo Nanoindentador scratch NANOVEA perteneciente al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI, los parámetros de ensayo se muestran en la tabla 5. Posteriormente, se determinó la carga crítica del material a partir del corte con la línea de carga, cuando se observa un cambio de pendiente en la curva de Coeficiente de arrastre (COFA)/distancia y se realizó una comparación de la huella de rayado con la norma ASTM C1624-05.

**Tabla 5.** Condiciones de ensayo de rayado dinámico.

Tipo de indentador	Fuerza (N)	Distancia (mm)
Rockwell C	0.01- 35	3.5

## 2.8 PIN ON DISK (BOLA SOBRE DISCO): Propiedades Tribológicas

Las pruebas de desgaste y coeficiente de fricción se realizaron por medio del ensayo de “Ball on Disk” (BOD) en un tribómetro marca CSEM Instruments S.A perteneciente al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI; las condiciones de ensayo se muestran en la tabla 6. Siendo estas constantes para todo el conjunto de capas delgadas analizadas y tomando como punto de referencia la información de la prueba descrita en la norma ASTM G-99. Los datos obtenidos del ensayo fueron recopilados por el software del equipo CSEM-XTribo 2.5.

**Tabla 6.** Parámetros de ensayo de Pin on Disk.

<b>Contrapar</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Diámetro = 6mm)
<b>Radio (mm)</b>	3.5
<b>Velocidad (cm/s)</b>	5.83
<b>Carga (N)</b>	1
<b>Distancia lineal (m)</b>	100
<b>Humedad relativa (%)</b>	55
<b>Temperatura (°C)</b>	18.5

## 2.9 CORROSIÓN POR MEDIO DE CURVAS DE POLARIZACIÓN TAFEL

El comportamiento a la corrosión de las muestras se determinó realizando medidas de velocidad de corrosión por medio de un Potenciostato Galvanostato marca PG-TEKCORR 4.1 USB. Para obtener las curvas potenciodinámicas, el equipo aplicó un potencial eléctrico variable al electrodo de trabajo y el de referencia, generando un paso de corriente entre la muestra y el contraelectrodo. Mediante este ensayo, se obtuvo el potencial de corrosión  $E_{corr}$ , la intensidad de corriente  $I_{corr}$  y la velocidad de corrosión en MPY (milésimas de pulgada por año) de las muestras. Se hizo una extrapolación de las pendientes tafel obtenidas de acuerdo con la norma ASTM G5. En la tabla 7 se muestran las condiciones del ensayo.

**Tabla 7.** Condiciones de ensayo de curvas de polarización Tafel.

<b>Solución</b>	Salmuera (H <sub>2</sub> O + NaCl 3,5%)
<b>Electrodo de referencia</b>	Ag/AgCl
<b>Contra electrodo</b>	Grafito
<b>Temperatura (°C)</b>	Ambiente
<b>PH</b>	7
<b>Área (cm<sup>2</sup>)</b>	1
<b>Velocidad (mV/seg)</b>	1
<b>Dirección</b>	Catódica
<b>Barrido de Voltaje (mV)</b>	-250 hasta 250

## 2.10 TENSION SUPERFICIAL (ÁNGULO DE MOJADO)

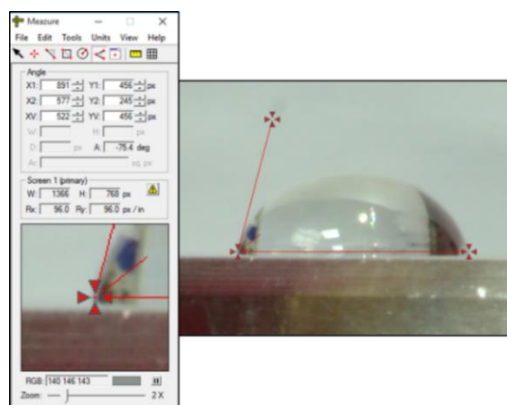
De acuerdo con la norma ASTM D7490, se midió la tensión superficial de los materiales por medio de ángulo de contacto, la cual se basa en el modelo de Owens-Wendt-Kaeble (*Ecuación 15*).

$$\frac{\gamma_l(1+\cos\theta)}{2} = [(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2}] \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del sólido,  $\gamma_l$  es la tensión superficial del líquido y  $\gamma^d$   $\gamma^p$  son las componentes dispersiva y polar de los líquidos y sólidos [5].

Se utilizó dos líquidos con tensión superficial, componentes polar y dispersiva conocidas. Para este estudio se usó agua destilada y glicerol.

El experimento se llevó a cabo en el Laboratorio RDAI, el cual consistió en la deposición de tres gotas del líquido sobre la superficie de las probetas, una vez la gota hace contacto se tomó una imagen digital del sistema con una cámara marca Nikon d7100. Con ayuda del software de distribución libre de medida Measure se realizó las medidas de los ángulos como se observa en la figura 29. Este procedimiento se realizó tanto para agua destilada como para el glicerol cuyos valores de tensión superficial y componentes son conocidos y se observan en la tabla 8. Las superficies de las probetas se limpiaron con alcohol isopropílico. La temperatura del cuarto fue de 18.5°C y una humedad relativa de 55%.



**Figura 29.** Determinación del ángulo de mojado por medio del software measure.

**Tabla 8.** Parámetros de la tensión superficial de los líquidos de prueba [6] y de la sangre [7].

Líquido	Tensión superficial (Dyn/cm <sup>2</sup> )	Parte dispersiva (Dyn/cm <sup>2</sup> )	Parte polar (Dyn/cm <sup>2</sup> )
Agua destilada	51,0	21,8	72,8
Glicerol	29,7	33,6	63,3
Sangre	47,5	11,2	36,3

Con los resultados de las componentes polar y dispersiva, se calculó la tensión superficial del acero AISI 316L y los recubrimientos siendo esta la suma de ambas componentes (Ec. 16).

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad \text{Ecuación 16}$$

## 2.11 BIOCOMPATIBILIDAD.

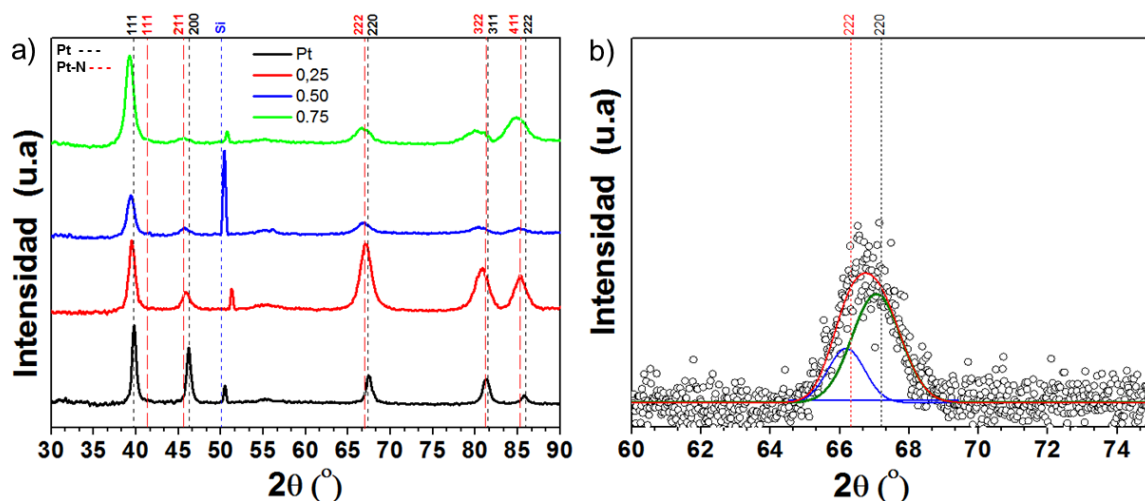
Para la prueba de adhesión celular se utilizó como soporte uno de los recubrimientos sintetizados y el sustrato de acero AISI 316L. La cantidad de células necesarias para realizar el ensayo se obtuvo realizando pasajes de 2 a 3 veces por semana, teniendo en cuenta que no deben sobrepasar este tiempo debido a que disminuye la viabilidad celular. La manipulación de las células se realizó bajo condiciones de esterilidad en una cámara de flujo laminar horizontal NUAIRE, UN-201-330E. Se descongeló las células colocándolas en un baño termoregulado durante 5 min. La preparación de los cultivos de células de osteoblastos se realizó usando placas Petri, donde las células se incubaron a 37° con pH de 7,4 y una concentración de CO<sub>2</sub> de 5% en una incubadora Shel Lab, TC2323 con el fin de simular las condiciones corporales en una persona normal. Una vez realizado esto, se determinó la adhesión celular, se lavó la superficie con agua estéril retirando las células sin adherir. Las células que quedaron adheridas a la superficie se fijaron y se tiñeron con 300 µL de una solución que contiene 0.1% de azul de toluidina y 3.5% de paraformaldehído. Por último, se midió la absorción óptica mediante un ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas (ELISA)

Se determinó el crecimiento celular utilizando células de osteoblastos las cuales fueron incubadas durante 12, 24 y 48 horas. Al finalizar cada periodo, se determinó la cantidad de células presentes por medio de absorbancia.

## CAPÍTULO 3: ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 3.1 DIFRACCION DE RAYOS X: ESTRUCTURA CRISTALINA

En la figura 30 se muestra los patrones de difracción de rayos X para los recubrimientos de Pt y Pt-N, depositados sobre sustratos de silicio a diferentes flujos de nitrógeno. El patrón mostrado en la figura 30, corresponde al recubrimiento de platino el cual presenta picos en los ángulos  $2\theta = 39.7574^\circ$ ,  $46.1665^\circ$ ,  $67.3526^\circ$ ,  $80.5954^\circ$ ,  $82.9286^\circ$ , que corresponden a la reflexión de los planos (111), (200), (220), (311), (222), respectivamente. Estos valores coinciden con las bases de datos PDF (Powder Difracción Files) con código: 00-001-1190. Este patrón indica que la película depositada posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y un grupo espacial Fm3m número 225, cuyos parámetros de red son  $a_0 = 3.9120 \text{ \AA}$ . Dicho patrón ha sido reportado por otros autores con los mismos planos de reflexión [6].



**Figura 30.** a) Patrón de difracción de Rayos X de los recubrimientos b) Deconvolución de la señal correspondiente al pico 222 del Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM.

Por otra parte, se muestra el patrón de difracción para los diferentes sistemas de Pt-N depositados a flujos de nitrógeno de 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM. A pesar de que el patrón de difracción del Pt y el Pt-N presentan similitudes atribuidas a que su estructura cristalina es similar, se observa que los recubrimientos obtenidos poseen una convolución de picos de del elemento y el compuesto, como se evidencia en el incremento en el ancho de los picos para los diferentes flujos de nitrógeno. En los picos cercanos al ángulo de  $46.1665^\circ$  en los patrones correspondientes a los nitruros de platino, se observa un plano de reflexión (111) correspondiente al platino, mientras que los demás picos presentan una reflexión en los planos (211), (222), (322) y (411) los cuales están asociados a la convolución de Pt y Pt-N. Estos resultados indicarían que la adición de nitrógeno afecta el comportamiento de la estructura cristalina, sin embargo, no permite asegurar la formación del compuesto, debido a que existe una presencia del Pt. Además del hecho que no existen reportes bibliográficos que permitan de una forma confiable realizar una comparación que permita concluir la formación del Pt-N a través de XRD. En la figura 30b, se observa la deconvolución del pico correspondiente al plano (222) del patrón de difracción para el recubrimiento depositados con 0,75 SCCM de  $N_2$ , debido a que este patrón mostro el mayor ensanchamiento promedio de los picos. Claramente es posible

atribuir la contribución total a la suma de dos picos centrados en los ángulos de las dos estructuras cristalinas correspondientes al Pt y al Pt-N.

Los recubrimientos presentan una reflexión en los planos (111) del Pt, (211), (222), (322) y (411), correspondientes a  $\text{PtN}_2$  el cual posee una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y un grupo espacial Pa-3 (205), cuyos parámetros de red son  $a_0 = 4.8740 \text{ \AA}$ , de acuerdo con la base de datos PDF con código 01-078-4707. Este grupo espacial es característico en nitruros de platino con una composición  $\text{PtN}_2$ , con una estructura de tipo pirita, en la cual los átomos de platino se mantienen en una estructura FCC, mientras los átomos de nitrógeno pueden ocupar los sitios intersticiales octaédricos en forma de dímeros  $\text{N}_2$ . Muchos estudios han revelado que esta estructura es estable y es una de las más aceptadas [7,8]. De igual manera se observan picos en ángulos de difracción aproximados entre  $51^\circ$  a  $53^\circ$ , correspondiente a la oxidación ambiental del sustrato de silicio [22].

El parámetro de red experimental, el tamaño de cristalito y las microdeformaciones para la película de Pt se presenta en la tabla 9. Estos valores son cercanos a los reportados en la literatura. La diferencia presentada se puede atribuir al bombardeo iónico de baja energía generado durante el proceso de deposición. A ángulos menores, la función  $\sin \theta$  tiende ser menor mientras que el espaciado interplanar incrementa, lo que se refleja en un cambio de los esfuerzos intrínsecos que serán compresivos para los materiales depositados. Debido al posible polimorfismo observado para los recubrimientos depositados con diferentes flujos de nitrógeno, no fue posible realizar el cálculo de parámetro de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones para estas estructuras.

**Tabla 9.** Parámetros de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones para la película de Pt.

<b>Parámetro de red (Å)</b>	3.9248
<b>Tamaño de cristalito (nm)</b>	$19.7169 \pm 0.1075$
<b>Microdeformaciones (adimensional)</b>	$0.0083 \pm 0.2171$

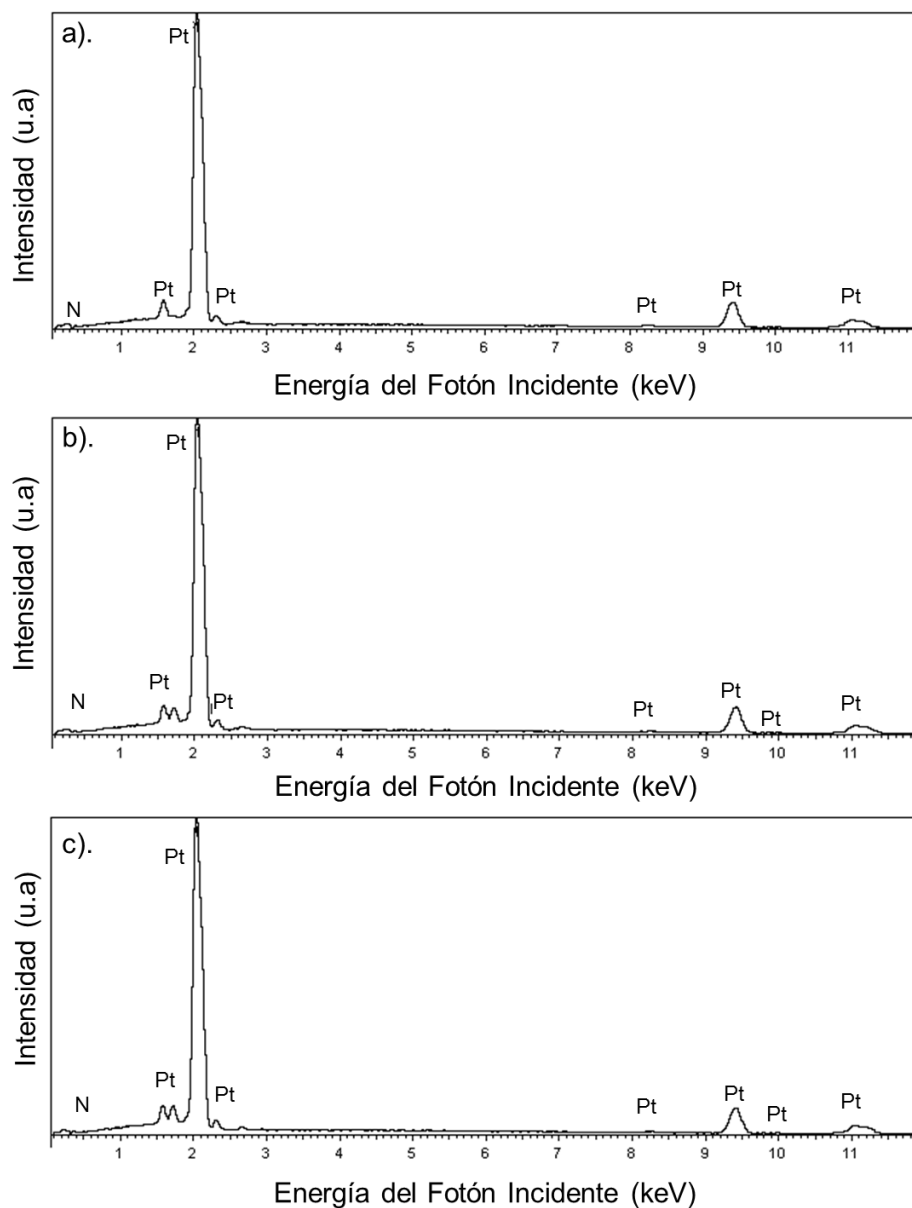
### 3.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Se utilizaron dos técnicas de caracterización con el fin de determinar la composición química de los recubrimientos, las cuales son EDS y XPS. La primera nos permite comprobar la existencia de nitrógeno en las películas de Pt-N sintetizadas con flujos de nitrógeno de 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM, mientras que la segunda nos permitió demostrar para el punto con mayor flujo de nitrógeno, la formación del enlace Pt-N y la energía de enlace correspondiente para este material.

#### 3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

En la figura 31 se muestra el análisis químico elemental EDS para las películas sintetizadas de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno y en la tabla 10 se muestran los porcentajes atómicos correspondientes para cada uno de los recubrimientos.





**Figura 31.** Espectro EDS para las películas de Pt-N a) Flujo de nitrógeno 0.25 SCCM b) Flujo de nitrógeno 0.50 SCCM c) Flujo de nitrógeno 0.75 SCCM.

**Tabla 10.** Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las películas sintetizadas.

Flujo Nominal	%W <sub>Pt</sub>	%W <sub>N</sub>
0.25 SCCM	99.00	1.00
0.50 SCCM	98.82	1.18
0.75 SCCM	98.64	1.36

El análisis químico (EDS) muestra porcentajes de nitrógeno que aumentan con el incremento del flujo de nitrógeno y una disminución de Pt, para las películas sintetizadas como se muestra en la tabla 10.

### 3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

Por medio de la técnica de Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS) se estableció los espectros de baja resolución de los recubrimientos sintetizados de Pt y Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM como se observa en la figura 32, donde se muestra de manera cualitativa los elementos presentes para estos dos recubrimientos y se puede observar la presencia de nitrógeno en la película de Pt-N analizada (figura 32a).

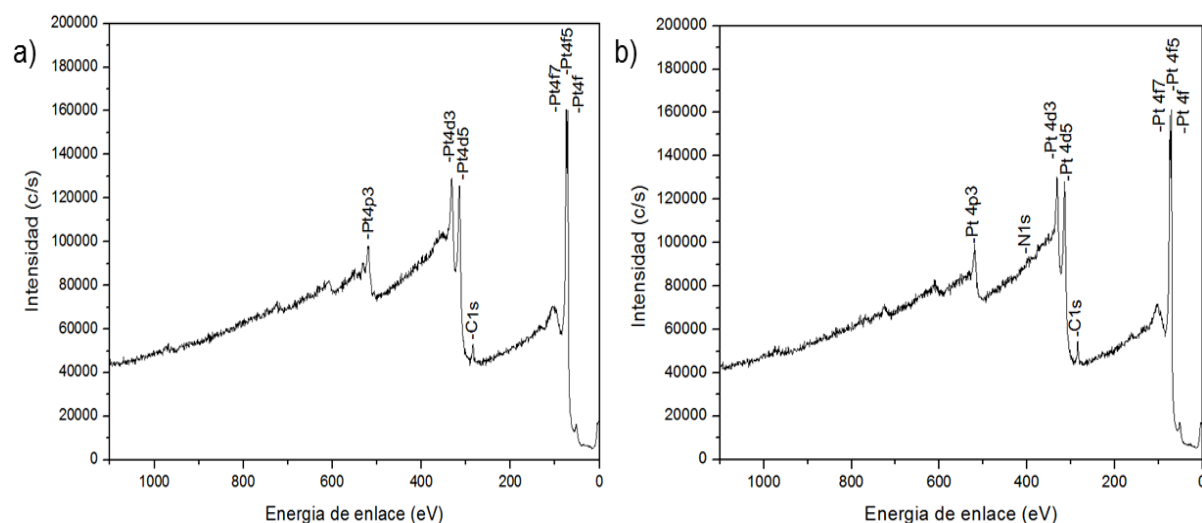


Figura 32. Espectros de baja resolución obtenidos por XPS a) Platino b) Pt-N nitrógeno 0.75 SCCM.

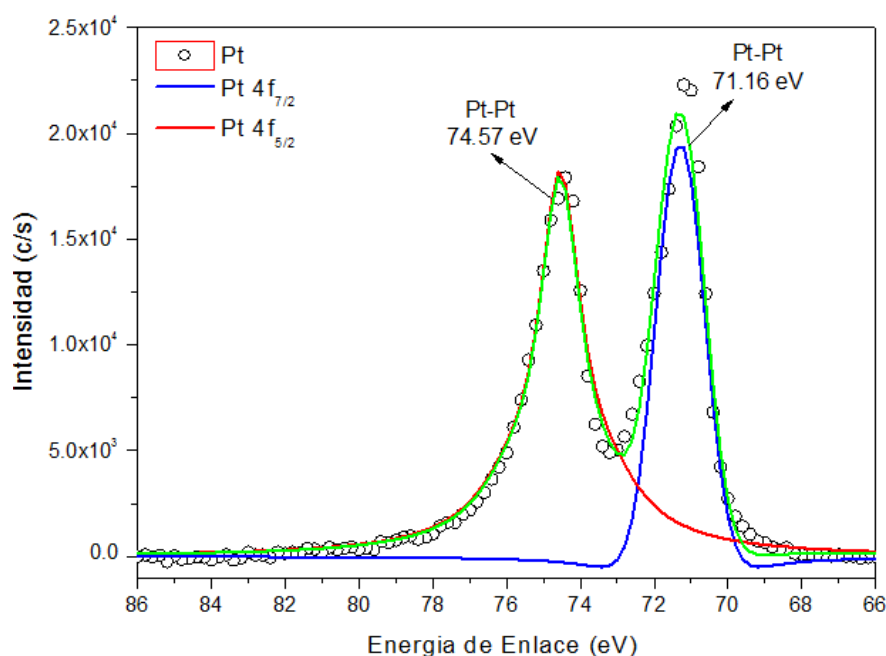
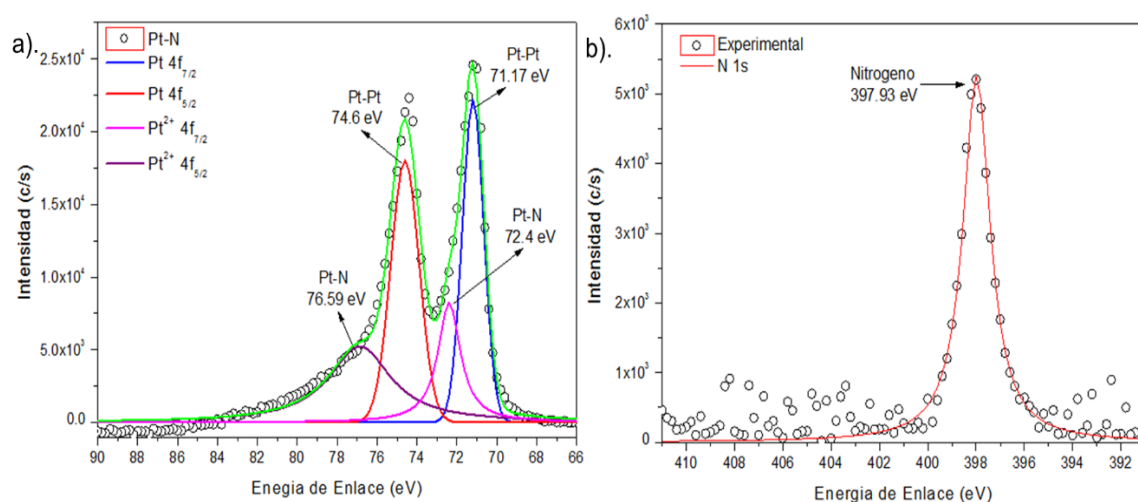


Figura 33. Espectro de alta resolución obtenido por XPS para la película de platino.

En la figura 33 se puede observar el espectro de alta resolución del Pt en el cual se muestra la deconvolución de los picos correspondientes al Pt metálico en los orbitales  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  correspondiente a energías de enlace de 71.16 eV y 74.57 eV respectivamente [9].

Por otra parte, en la figura 34a se muestra los espectros de alta resolución para la película de Pt-N depositada con un flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM y para el nitrógeno (figura 33b).



**Figura 34.** Espectros de alta resolución obtenidos por medio de XPS para las películas de Pt-N. a) c) e) Pt-N nitrógeno 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM respectivamente b) d) f) pico de nitrógeno para flujos de 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM respectivamente.

En el espectro de alta resolución del Pt se muestran los picos correspondientes a Pt metálico perteneciente a los orbitales  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  con energías de enlace de 71.17 eV y 74.6 eV respectivamente. También se puede observar los picos correspondientes al Pt-N perteneciente a los orbitales  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  con energías de enlace de 72.4 eV y 76.59 eV respectivamente (ver figura 34a). Se puede observar para estas dos últimas energías que el Pt ha cambiado su estado de oxidación de  $Pt^0$  a  $Pt^{2+}$  lo que puede indicar que el Pt ha transferido dos electrones para enlazarse con el nitrógeno y formar una molécula de Pt-N [10]. En la figura 33b se muestra el espectro de alta resolución del nitrógeno con un pico correspondiente al orbital 1s con una energía de enlace de 397.91 eV. Algunos autores reportan que el nitrógeno es quimi-absorbido en Pt cuando la energía de enlace es menor a 402 eV, el pico de N1s se encuentra por debajo de este valor indicando que está en el rango de la formación de un nitruro [11,12]. Este resultado confirma lo obtenido en difracción, donde se discutió la presencia del elemento y el compuesto Pt y Pt-N respectivamente. Esto deja como perspectiva analizar con mayor detalle las películas con incorporación de flujos de nitrógeno de 0.25 y 0.50 SCCM.

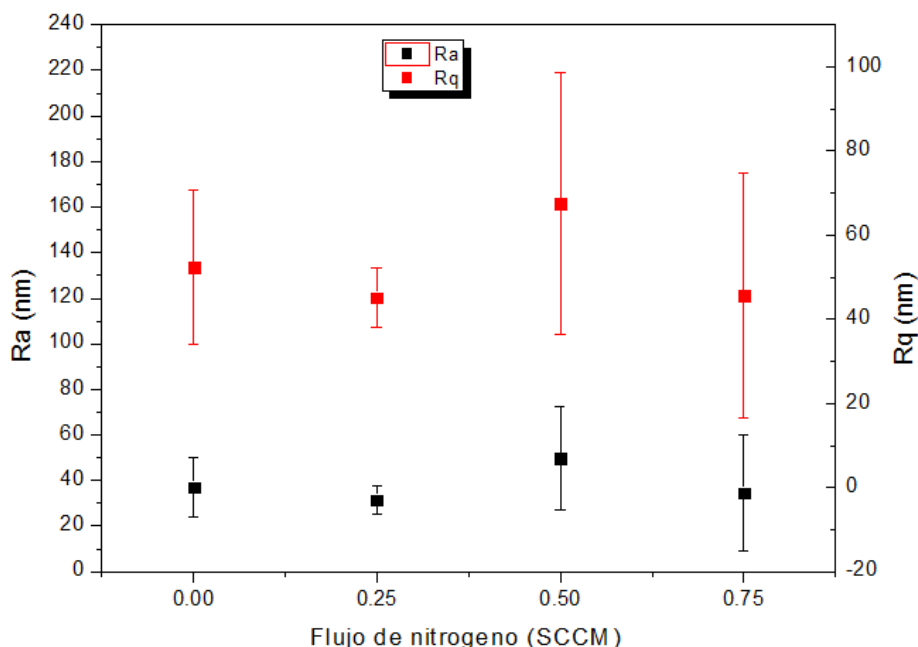
### 3.3 ESTUDIO SUPERFICIAL: ESPESOR, RUGOSIDAD Y ESFUERZOS RESIDUALES.

- **Rugosidad.**

Al determinar la rugosidad se puede estimar la calidad superficial del sustrato y las películas depositadas y así mismo observar su influencia en las propiedades electroquímicas (corrosión) ya que los recubrimientos por PVD contienen microporosidad y defectos de crecimiento, esto puede generar problemas de adhesión y esto conlleva a que aumente la permeabilidad en la interface sustrato-recubrimiento reduciendo así la resistencia a la corrosión del sistema [13]. Esto podría traer consecuencias graves en la aplicación de un implante, ya que los productos de corrosión pueden llegar a causar una

reacción corporal maligna. Por otro lado, la topografía superficial es importante cuando se quiere estudiar la adhesión y proliferación celular.

La rugosidad obtenida a partir del parámetro Ra (rugosidad promedio) y Rq (rugosidad media cuadrática) de los sustratos de acero fue del orden de  $24,62 \pm 16,08$  nm y  $37,19 \pm 25,38$  nm respectivamente. En la figura 35 se muestra los valores de Ra y Rq en función del flujo de nitrógeno para las películas depositadas sobre acero AISI 316L.



**Figura 35.** Rugosidad promedio (Ra) y Rugosidad promedio (Rq) en función de los recubrimientos de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.

Se puede observar que los valores para las películas depositadas se encuentran dentro del rango de rugosidades del sustrato de acero AISI 316L, además la distribución estadística de los resultados indica que las rugosidades obtenidas son similares, mostrando que los recubrimientos sintetizados se ajustan a la superficie. Lo cual muestra que no hay una relación directa entre la rugosidad y el flujo de nitrógeno.

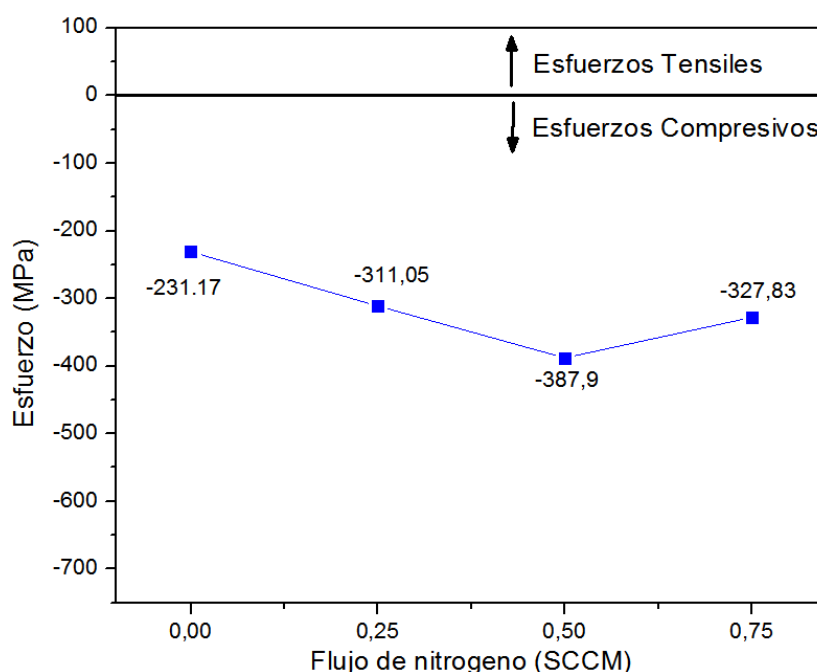
La distribución de alturas que se presentan en los perfiles de rugosidad conocida como la relación entre Ra/Rq se encuentran entre 1,32 y 1,44 indicando que se tiene un tipo de distribución de alturas superficiales gaussiana aleatoria donde los perfiles se componen predominantemente por valles y picos [14].

Como hemos comentado anteriormente, en la biomédica es importante conocer y detectar la influencia de la rugosidad en las propiedades biocompatibles, pero en este caso la rugosidad no va a afectar las propiedades biológicas del sustrato al ser similares estadísticamente, entonces se espera que esta propiedad esté ligada a la composición de los recubrimientos sintetizados.

- **Esfuerzos residuales.**

En la figura 36 se muestran los esfuerzos residuales obtenidos para los diferentes sistemas de recubrimiento. En general se observa que estos son de tipo compresivo

(negativos) para el sistema recubrimiento-sustrato e incrementan con el flujo de nitrógeno. se puede atribuir al bombardeo iónico de baja energía que genera una transición de esfuerzos de tensión a compresión causado por el voltaje bias [15]. Este resultado se puede atribuir al posicionamiento de los átomos de  $N_2$  en la estructura cristalina del platino, que puede estar afectado el parámetro de red de la estructura formada, aunque se debe considerar que en este trabajo no fue posible comprobar esto mediante DRX (ver literal 3.1). Además, no se ha encontrado información que muestre como es el efecto de la incorporación de nitrógeno en películas de Pt-N sobre los esfuerzos residuales.



**Figura 36.** Esfuerzos residuales calculados por el modelo de Stoney para los recubrimientos de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.

### 3.4 NANOINDENTACION Y RAYADO

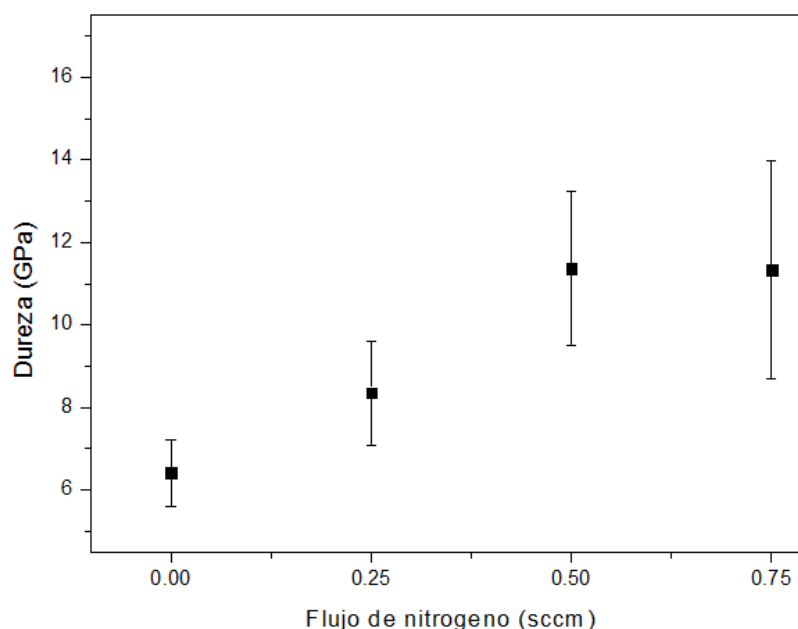
Por medio de nanoindentación instrumentada se determinaron las propiedades mecánicas como dureza, módulo de elasticidad y resistencia a la deformación plásticas para el sustrato y las películas de Pt y Pt-N depositadas a diferentes flujos de nitrógeno. De igual manera, se determinan las propiedades de adhesión de los recubrimientos por medio de rayado dinámico.

#### 3.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Es sabido que las propiedades de cada material están fuertemente relacionadas con su estructura y esta a su vez depende de la fase y composición química. Esta última depende en gran medida del método de preparación de las superficies. Es por esto que las técnicas de preparación de recubrimientos son cada vez más importantes, ya que son métodos flexibles que permiten producir nuevos materiales que no pueden ser sintetizados de por otros métodos convencionales en los que se necesiten condiciones extremas para producirlo [16].

- **Dureza y módulo de elasticidad**

En la figura 37 y 38 se puede observar la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos depositados a diferentes flujos de nitrógeno con las condiciones especificadas en la metodología del presente documento, para la cual se penetra menos del 10% del espesor de las películas para garantizar que las medidas no están influenciadas por el sustrato de acero. La dureza del sustrato de acero AISI 316 L fue de  $4.8667 \text{ GPa} \pm 0.2985$ , la cual es consistente con los valores reportados en la literatura [17].

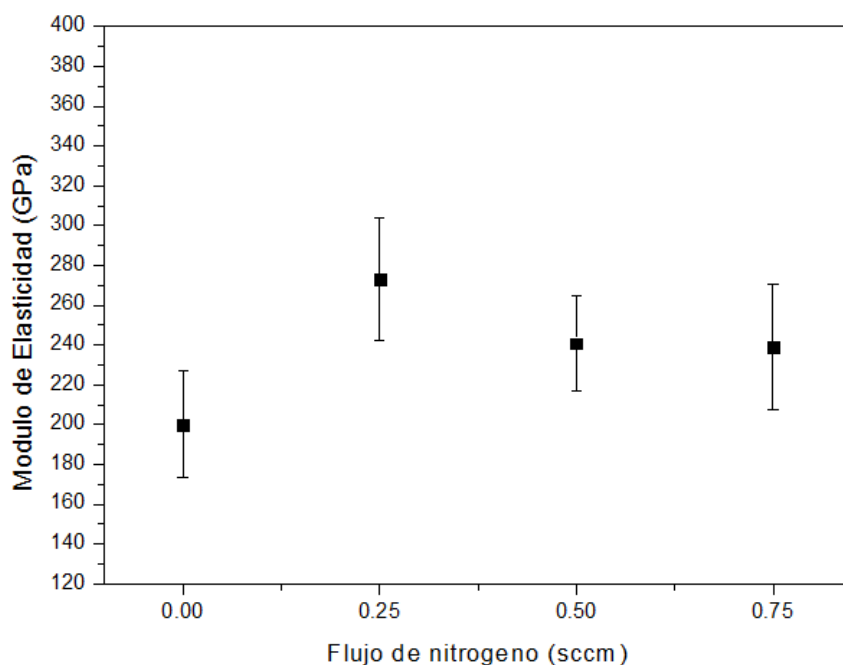


**Figura 37.** Dureza obtenida para los recubrimientos depositados a diferentes flujos de nitrógeno.

Al aumentar los flujos de nitrógeno se observa un incremento de la dureza promedio de los recubrimientos respecto a la película de platino y el sustrato de acero AISI 316L. Hasta ahora toda la evidencia presentada en XRD y XPS indican que el nuevo compuesto tiene una estructura de tipo pirita con nitrógeno intersticial  $\text{N}_2$  de enlace simple, que puede ser responsable de dichos aumentos en la dureza debido al fuerte enlace que se genera, lo que puede justificar la dureza del Pt-N [19]. Evidentemente no hay información que sustente estos resultados desde la estructura formada, lo que deja como perspectivas el evaluar el efecto de la estructura cristalina de tipo pirita en las propiedades mecánicas del Pt-N.

Respecto al módulo de elasticidad promedio (figura 38), se observa un aumento en las películas de Pt-N con respecto al flujo de nitrógeno. Esto está muy relacionado con lo comentado en difracción, donde se explicó que existe la presencia del compuesto de Pt-N, lo que da a entender que se tiene una fase dura que promueve el endurecimiento y el incremento en el módulo de los recubrimientos de Pt-N. Entre los recubrimientos de Pt-N no se presentó una variación del módulo de elasticidad al aumentar los flujos de

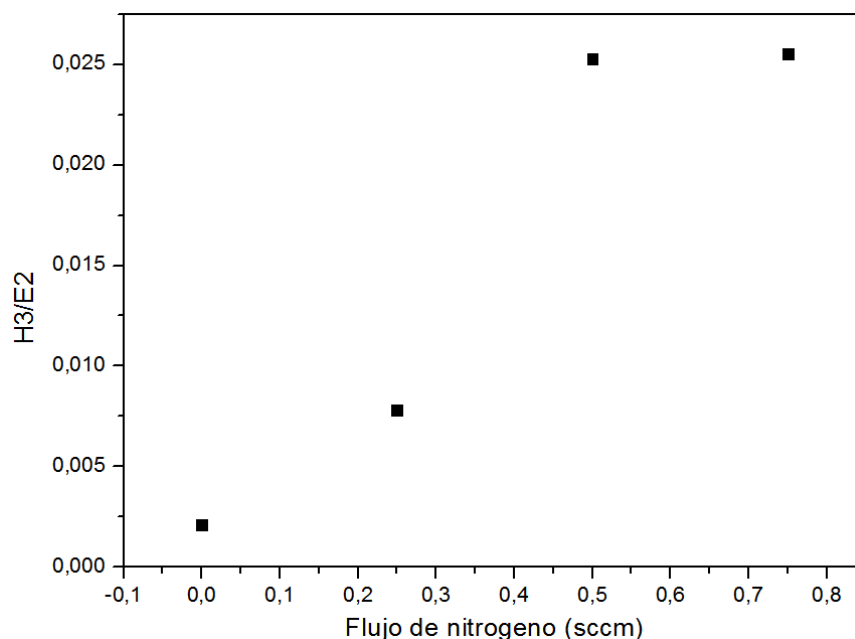
nitrógeno, ya que, estadísticamente los datos son similares y aunque la fase de Pt-N está presente, también está la de Pt manteniendo los módulos similares.



**Figura 38.** Módulo de elasticidad (E) obtenidos para los recubrimientos a diferentes flujos de nitrógeno.

- **Resistencia a la deformación plástica.**

De la figura 39 se puede observar que el mayor valor en resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos de Pt-N se obtiene para flujos de nitrógeno de 0.50 y 0.75 SCCM. Esta propiedad se encuentra influenciada por la dureza y es probable que, para los dos materiales mencionados, las propiedades tribológicas se vean afectadas.

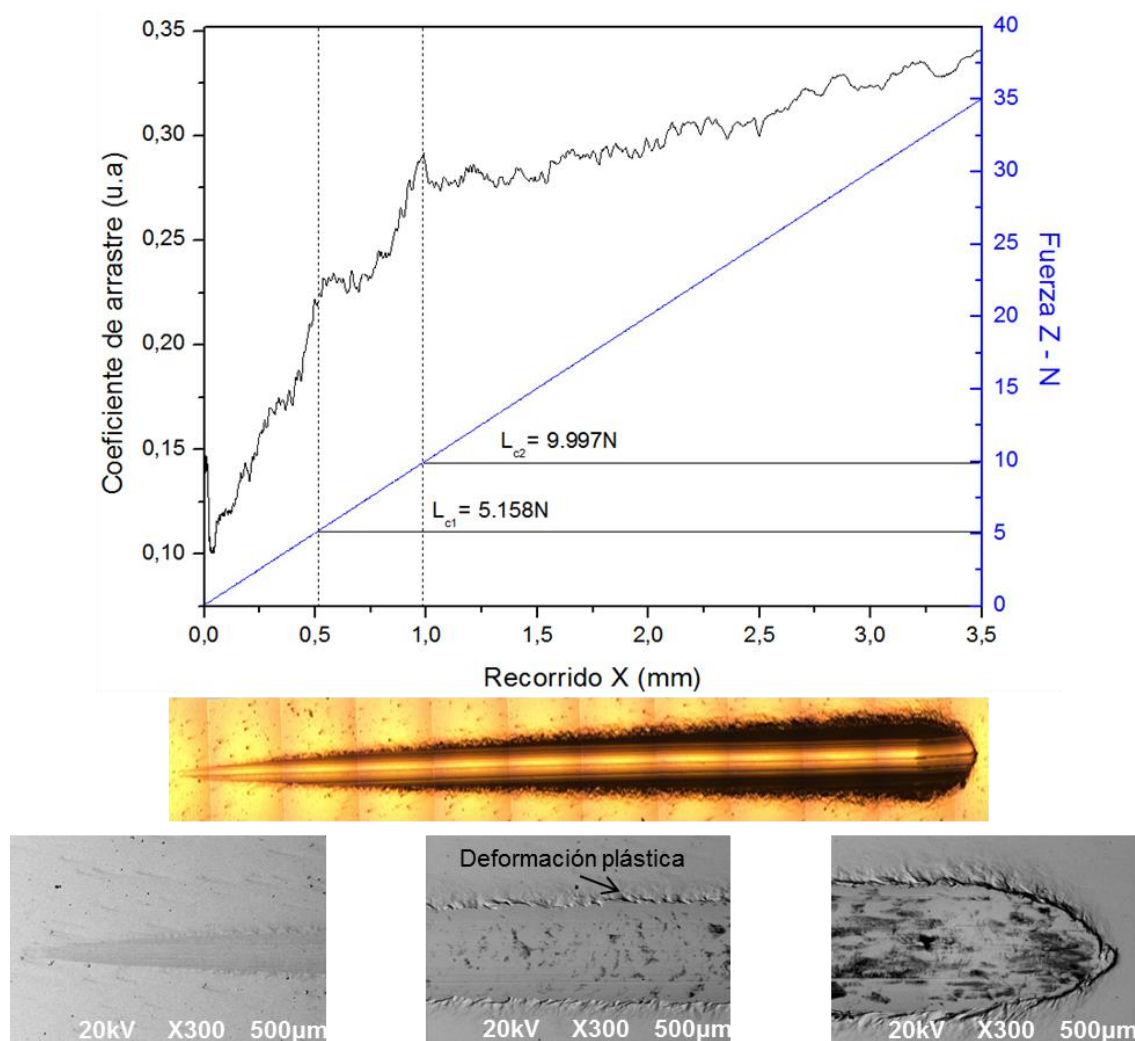


**Figura 39.** Resistencia a la deformación plástica para para los recubrimientos de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.



### 3.4.2 ADHESIÓN

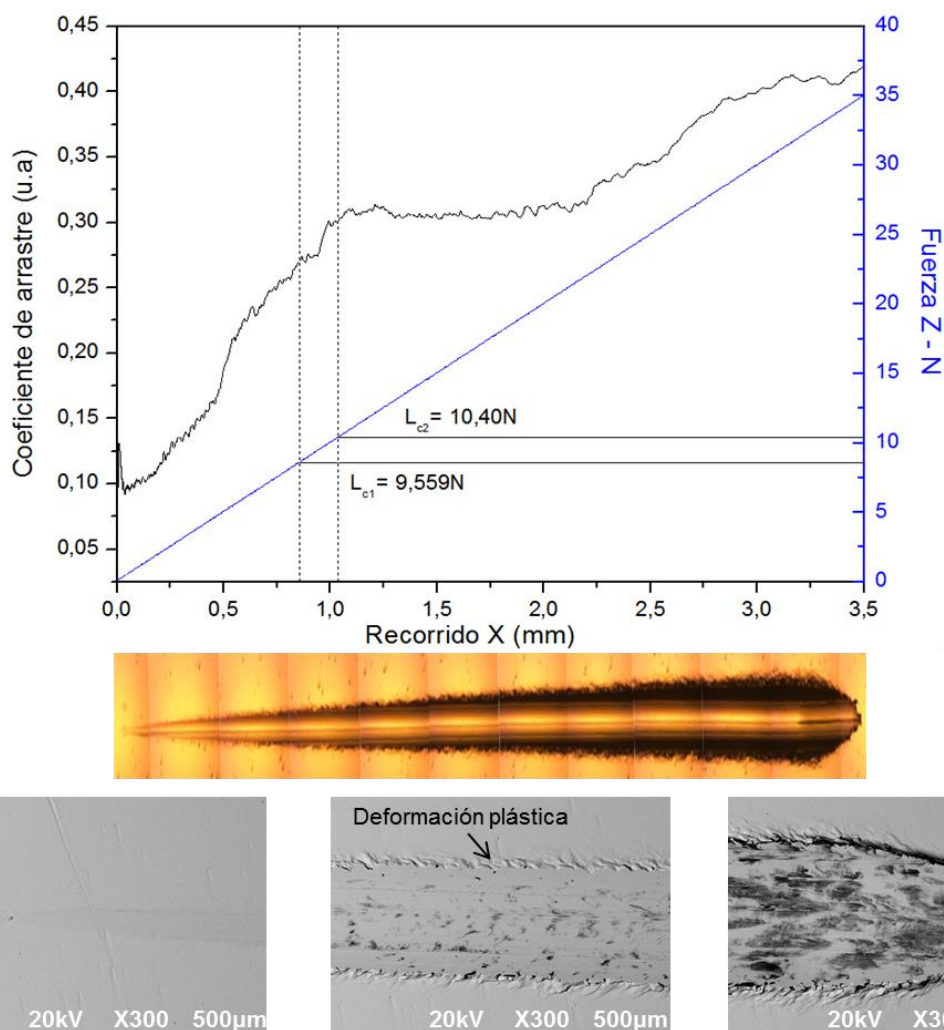
En la figura 40 se observa la curva obtenida del ensayo de rayado para la película de platino donde se muestra que el valor de la carga crítica  $L_{c1}$  fue de 5.158N correspondiente a una falla cohesiva, que al comparar con las micrografías de la pista se presenta un comportamiento plástico, esto debido a la baja resistencia a la deformación plástica de este material presentada anteriormente, provocando un apilamiento de fallas que no se pueden observar en la pista. Al llegar a un recorrido de aproximadamente 1 mm, se observa la segunda carga crítica  $L_{c2}$ = 9.997N correspondiente a la falla adhesiva. En las micrografías se pueden observar pequeñas microgrietas a través de la pista y deformación plástica en los bordes de esta.



**Figura 40.** Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de platino, microscopia óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista.

En la figura 41 se muestra el ensayo de rayado para la película de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM. Al analizar la pista de desgaste mostrada en las micrografías, se observa el efecto de la incorporación de nitrógeno en el platino que aumenta la resistencia a la deformación plástica del material actuando como un bloqueo a la propagación de grietas, provocando que esta película resista mayores cargas a distancias

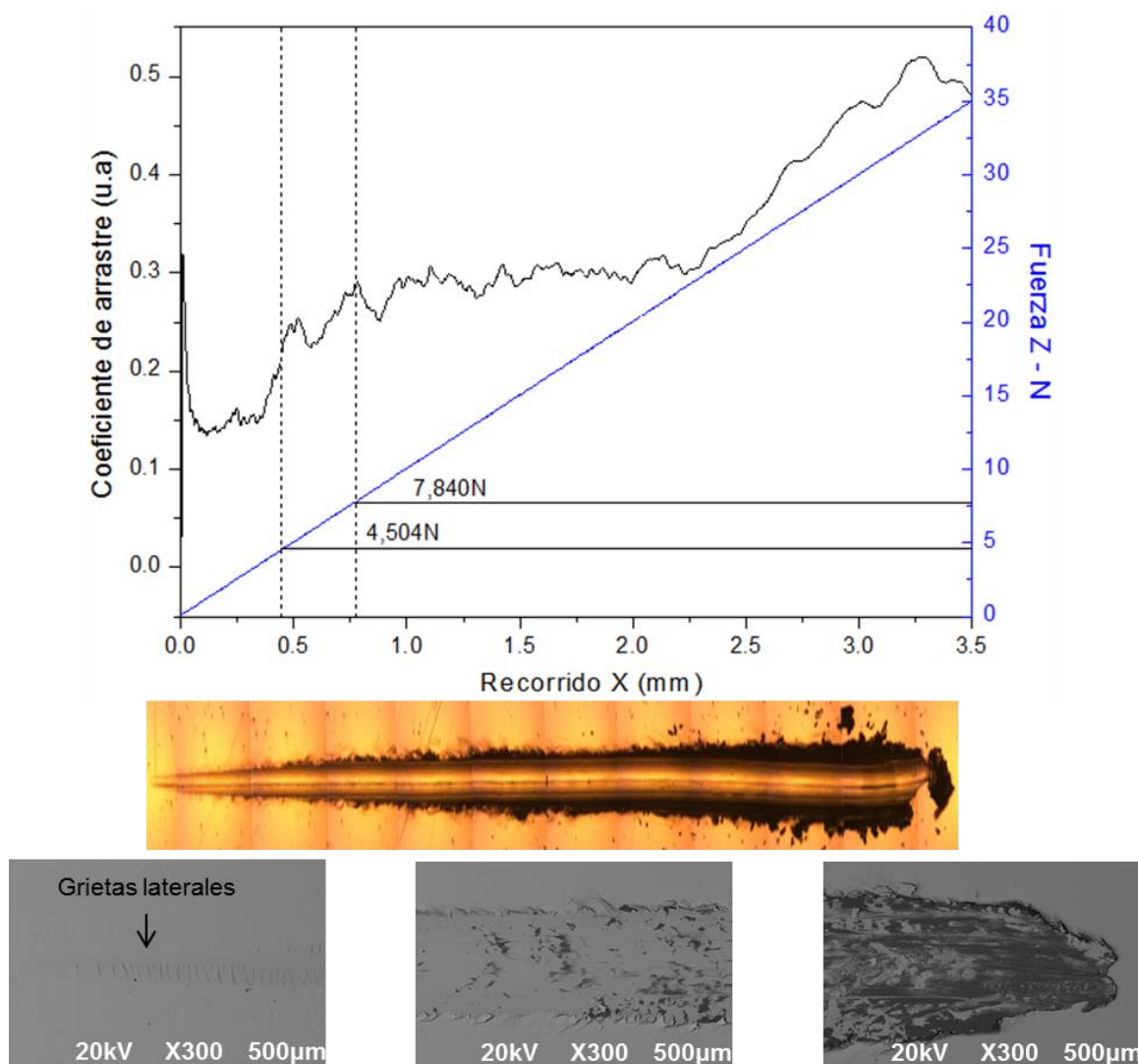
más largas antes de presentarse la falla cohesiva  $L_{c1}$  con un valor de 9.559N, presentando una adherencia más alta respecto al recubrimiento de Pt. La falla adhesiva  $L_{c2}$  se presenta a una distancia de 1.03 mm con un valor de 10.40N y al observar las micrografías se puede evidenciar la formación de micro-fisuras debidas a la fase de Pt-N y deformación plástica hacia los bordes de la pista debido a la presencia de la fase de Pt en las películas de Pt-N, en este caso el comportamiento del material tiende a ser elasto-plástico.



**Figura 41.** Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM, microscopía óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista.

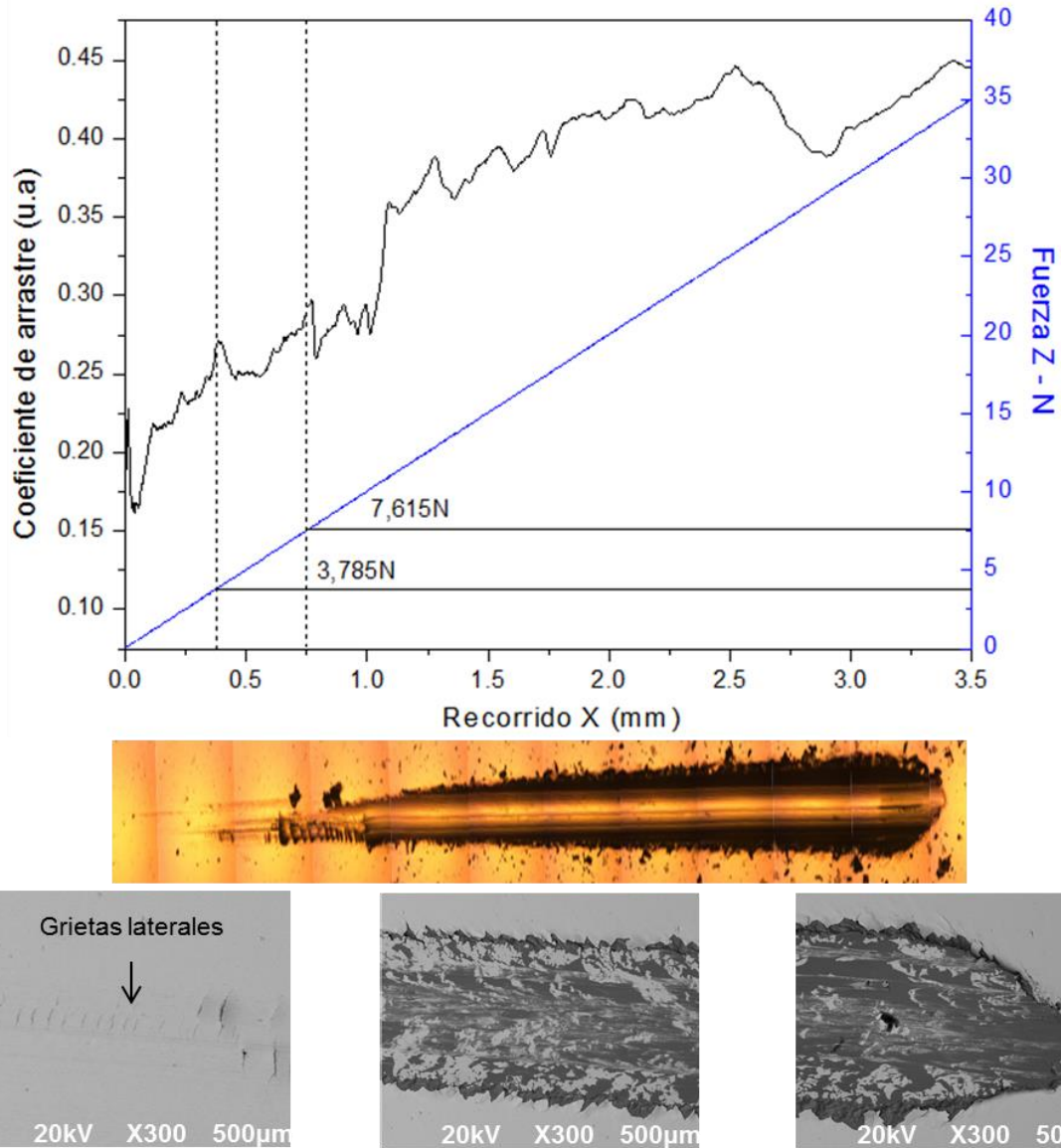
En la figura 42 se muestra el ensayo de rayado para la película de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0.50 SCCM. Se puede observar que el valor de la carga crítica  $L_{c1}$  fue de 4.504N correspondiente a una falla cohesiva donde se presentan las primeras grietas laterales y micro-fisuras en la película. A los 0.77 mm de recorrido se presenta la segunda carga crítica correspondiente a una falla adhesiva del material a una carga de 7.840N, al observar las micrografías se presenta espalación por buckling la cual es un tipo de falla que ocurre en materiales frágiles, esto va de la mano con los resultados obtenidos de resistencia a la deformación plástica, donde se observa que esta película presenta un

valor mayor respecto a los recubrimientos de Pt y Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM, presentando una adherencia más baja.



**Figura 42.** Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.50 SCCM, microscopia óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista.

En el ensayo de rayado para la película de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM, se puede observar que el valor de la carga crítica  $L_{c1}$  fue de 3.785N correspondiente a una falla cohesiva donde se presentan las primeras grietas laterales y micro-fisuras en la película y poco después presenta la falla adhesiva del material  $L_{c2}$  de 3.785N presentándose espalación al igual que el recubrimiento anterior, esto es típico de materiales frágiles y en este caso la resistencia a la deformación plástica de este material es similar a la del otro, generando fallas a cargas similares (ver figura 43).

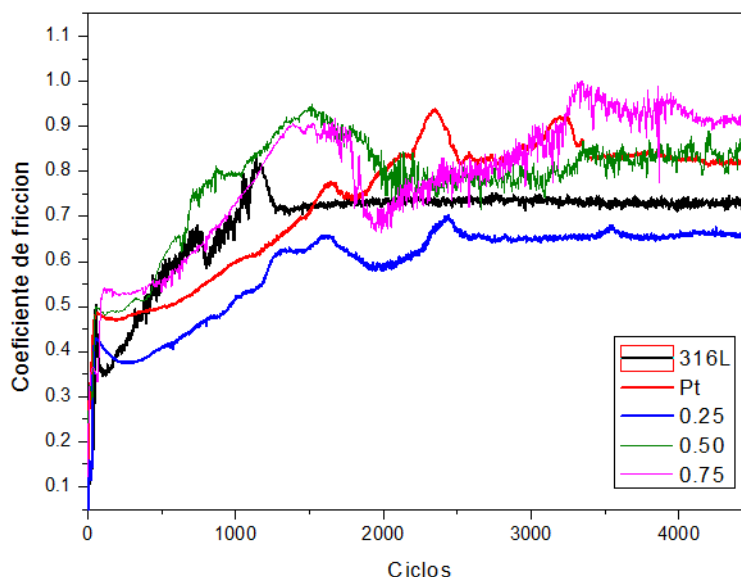


**Figura 43.** Curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal versus la distancia de recorrido de la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM, microscopía óptica de la pista de rayado y micrografías SEM del inicio, medio y final de la pista.

Respecto a los resultados encontrados con esta técnica, podemos evidenciar que la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM presenta una mayor adherencia en relación a los otros sistemas de recubrimiento, lo cual es importante para una aplicación biomédica como por ejemplo el reemplazo de una articulación, ya que aunque el recubrimiento se encuentra bajo un sistema de cargas, las propiedades tribológicas pueden mejorar o mantenerse y generar menos partículas de desgaste, disminuyendo las complicaciones en el implante/paciente (ej. Inflamación del tejido circundante) y la respuesta a la corrosión puede llegar a ser mejor, lo que ampliaría la vida útil del implante en el cuerpo humano, que es una de las características que busca la biomédica [19].

### 3.5 TRIBOLOGIA

Con el propósito de establecer las propiedades tribológicas del acero AISI 316L y de los recubrimientos de platino y Pt-N depositados a diferentes flujos de nitrógeno, se realizó el ensayo de bola sobre disco con las condiciones establecidas en la metodología del presente documento. En la figura 44 se pueden observar los coeficientes de fricción de los materiales evaluados.



**Figura 44.** Coeficientes de fricción obtenidos para la muestra de acero AISI 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno.

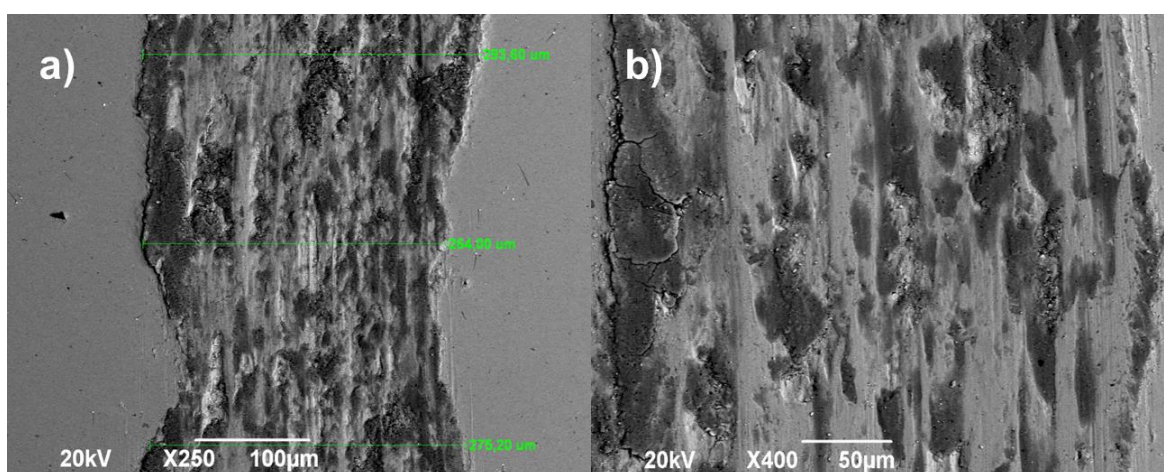
Todas las curvas del experimento mostraron las etapas típicas de evolución del coeficiente de fricción discutidas por Holmberg y Matthews, entre las que se encuentran el rompimiento y arado de asperezas junto con un rápido incremento de la fricción. Seguido a esto, aparece una etapa de asentamiento representada como un estado de fricción estacionario, donde las partículas que entran en la pista de desgaste es igual a las que salen, haciendo que el coeficiente de fricción permanezca cuasi constante. Luego, se presenta una reducción del COF ya que las asperezas superficiales se han eliminado gradualmente generando una superficie pulida con bajo arado debido a que las partículas de desgaste no pueden anclarse fácilmente a este tipo de superficie. Por último, se alcanza la etapa de asentamiento [20]. Para el caso del sustrato de acero AISI 316L, el sistema toma alrededor de 1250 ciclos para estabilizarse y alcanzar la etapa de asentamiento con un COF aprox. de 0.73, cuyo valor ha sido reportado anteriormente por otros autores [21].

La incorporación de un flujo de nitrógeno 0.25 SCCM en la película de Pt-N generó una disminución del coeficiente de fricción y una alta adherencia respecto a los demás materiales evaluados. Este resultado está ligado a la dureza que presenta este material, la cual podría considerarse como un valor intermedio respecto a los otros recubrimientos, suficiente para obstaculizar las dislocaciones debida a la carga ejercida. Caso contrario con la película de platino que presenta una dureza más baja, lo que genera menor bloqueo de las dislocaciones provocando la remoción del recubrimiento, una baja adherencia y un coeficiente de fricción más alto.

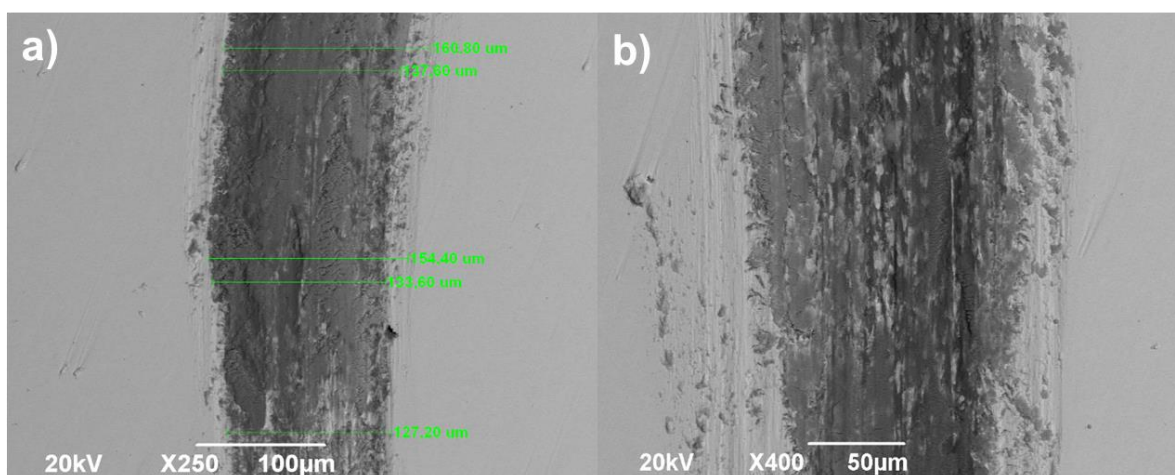


Para las películas de Pt-N con flujos de nitrógeno de 0.50 y 0.75 SCCM, se observa un aumento del coeficiente de fricción y una pobre adherencia. Esto se debe a que estos dos materiales son más duros comparados con las otras dos películas sintetizadas, lo que genera unas partículas de desgaste conocidas como debris que entran en la pista y remueven el material mucho más rápido, dichas partículas tienen formas angulares que causan arado [22]. De hecho, se puede ver que las curvas se demoran más en estabilizar y llegar a la etapa de asentamiento.

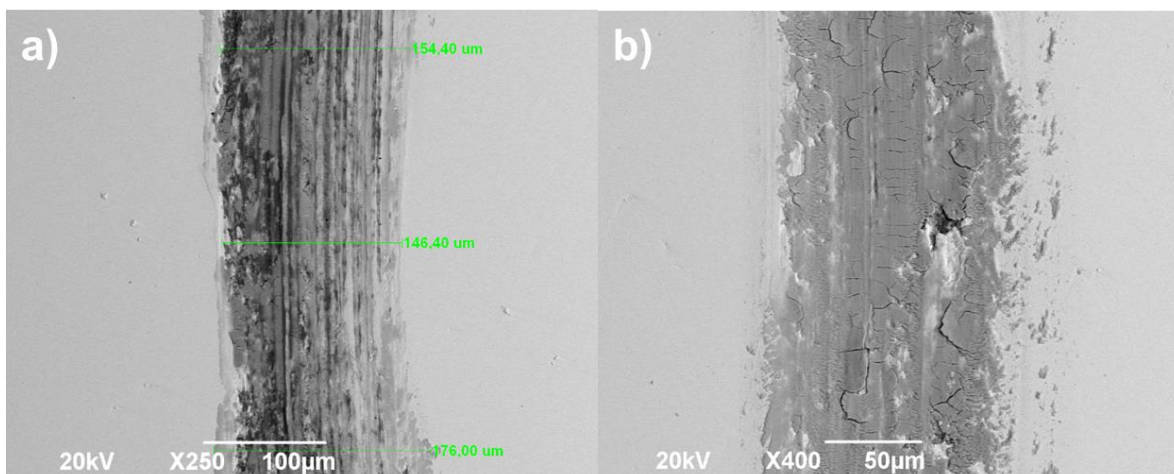
En la figura 45, 46, 47, 48 y 49 se pueden observar las pistas de desgaste obtenidas mediante imágenes SEM. Se puede evidenciar varios tipos de desgaste, como son desgaste adhesivo, fatiga y abrasivo, los dos primeros son atribuidos a que el recubrimiento no falla completamente en zonas determinadas, mientras que el último se debe al continuo paso del pin que está en contacto con los recubrimientos, formando partículas con formas angulares que generan huellas de arado.



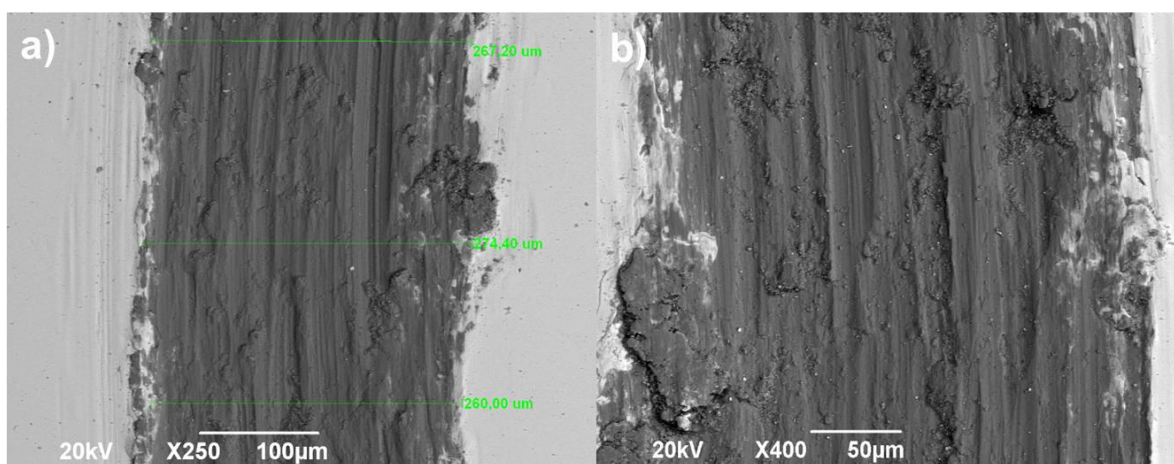
**Figura 45.** Micrografías SEM para la superficie desgastada del acero AISI 316L a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X.



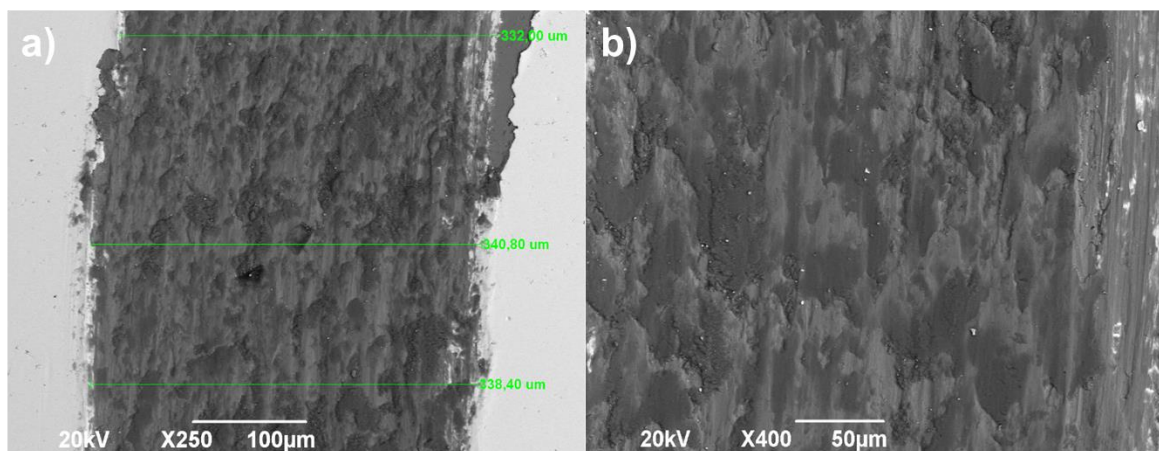
**Figura 46.** Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X.



**Figura 47.** Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0,25 SCCM a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X.



**Figura 48.** Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0,50 SCCM a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X.



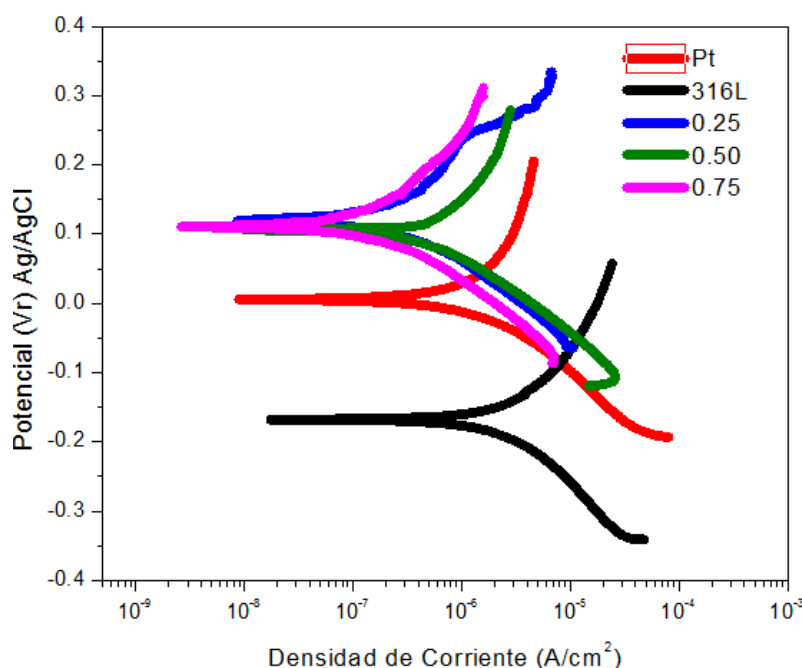
**Figura 49.** Micrografías SEM para la superficie desgastada del recubrimiento de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0,75 SCCM a) ancho promedio de la pista b) Pista de desgaste a 250X c) Pista de desgaste a 400X.



Como se discutió en el capítulo anterior (literal 3.4.2), es importante encontrar un material que tenga una buena combinación de propiedades, suficientes para ser usados en la biomédica y que garantice su estabilidad y durabilidad con el tiempo una vez ha sido implantado. Desde el punto de vista tribológico, el material que presente un COF menor al del acero AISI 316L, sería un buen candidato para garantizar estas propiedades, en este caso sería la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM.

### 3.6 CORROSIÓN POR MEDIO DE CURVAS DE POLARIZACIÓN TAFEL

En la figura 50 se observan las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para el sustrato AISI 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N depositados a diferentes flujos de nitrógeno en un electrolito de NaCl al 3,5%. En la tabla 11 se muestra los valores obtenidos de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) medida a partir de las pendientes tafel.



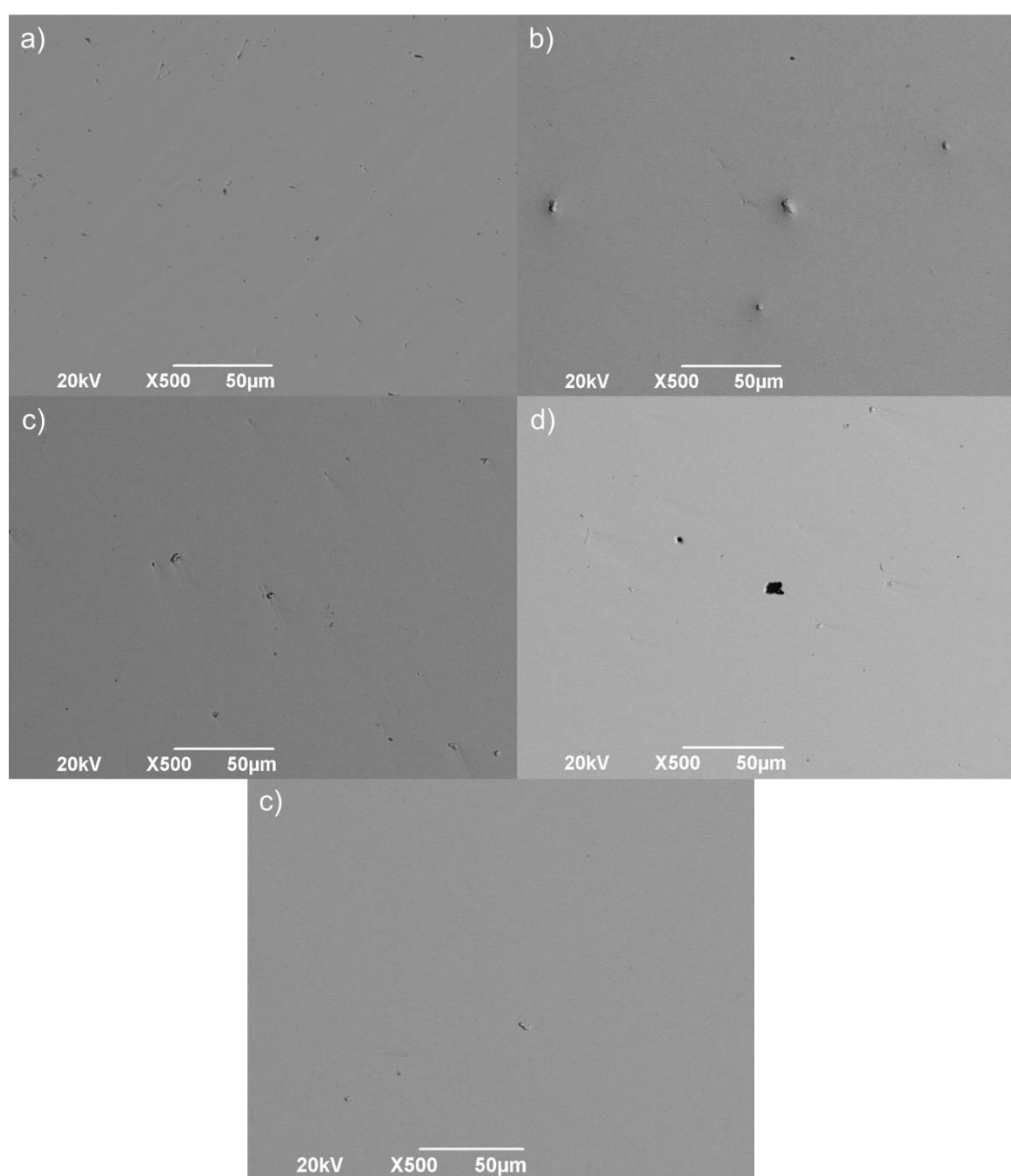
**Figura 50.** Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos de Pt y Pt-N depositados sobre sustratos de acero AISI 316L a diferentes flujos de nitrógeno.

**Tabla 11.** Resultados de la prueba tafel.

Material	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (nA)	$V_{corr}$ (mMPY)
316L	-168,46	495,11	254.35
Pt	101,38	36,04	18.51
0,25 SCCM	119,78	30,03	15.43
0,50 SCCM	106,34	38,75	16.98
0,75 SCCM	111,11	24,88	12,78

En la tabla 12 y en la figura 50, se observa que los potenciales de las películas de Pt y Pt-N depositados a diferentes flujos de nitrógeno son más electropositivos, es decir que se mueven a potenciales más catódicos, con velocidades de corrosión más bajas respecto al acero sin recubrir, el cual presenta la mayor velocidad de corrosión. Esto muestra la

capacidad de los recubrimientos para proteger al sustrato metálico ante la corrosión. Además, algunos estudios han revelado que los nitruros de metales de transición sintetizados por pulverización catódica, exhiben un buen comportamiento electroquímico en presencia de electrolitos [22]. También se puede observar que el recubrimiento de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0.50 SCCM se desplaza hacia potenciales más bajos y densidades de corriente mayores, haciendo que la velocidad de corrosión incremente respecto a los otros nitruros. Esto se puede explicar si observamos las micrografías SEM mostradas en la figura 51, donde se observa que la película presenta picados más grandes respecto a las demás afectando la velocidad de corrosión y permitiendo que los iones  $\text{Cl}^-$  atraviesen la película con más facilidad formando zonas galvánicas. Además, esta película obtuvo esfuerzos más altos que, aunque son de tipo compresivos, están afectando la protección del recubrimiento. Esto no significa que el recubrimiento no protege al acero ante la corrosión, sino que se debe considerar trabajar esta película a potenciales menores que el obtenido.



**Figura 51.** Micrografías SEM de las muestras evaluadas mediante pendientes Tafel en los recubrimientos de a) Acero 316L b) Pt c) d) e) Platino con flujos de nitrógeno de 0.25, 0.50 y 0.75 SCCM respectivamente.

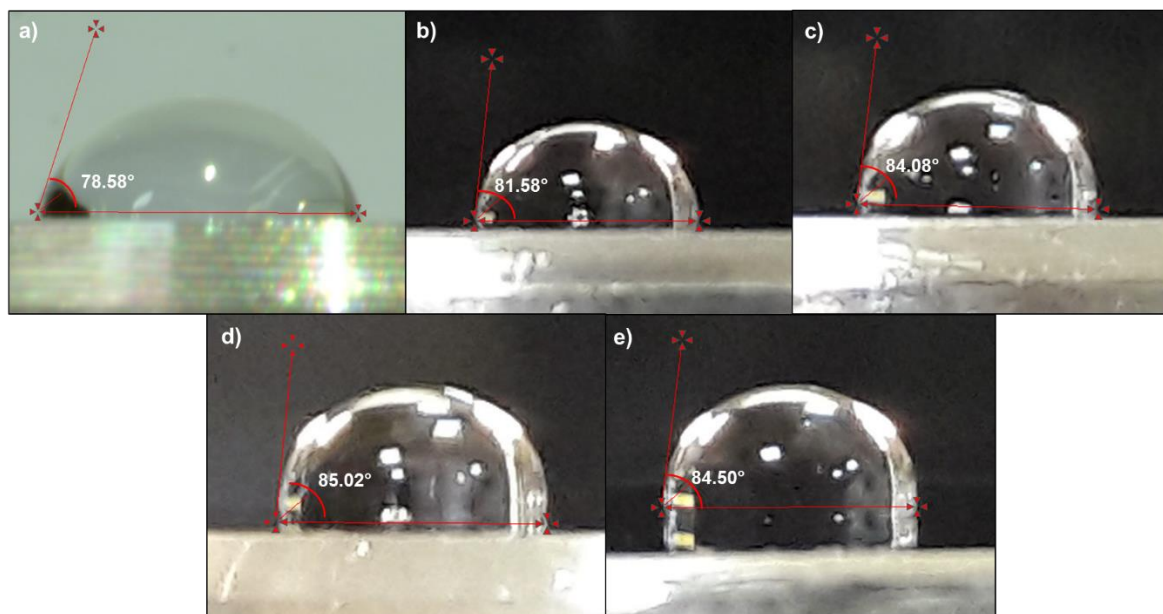
Aunque el electrolito evaluado no fue un fluido corporal como SBF o solución de Hank, la solución de NaCl simula un medio más agresivo al tener una mayor concentración de iones  $\text{Cl}^-$ , entonces se puede pensar que las películas pueden llegar a tener una resistencia a la corrosión mejor o igual en los otros fluidos. De los resultados obtenidos se puede evidenciar que los recubrimientos con mejor comportamiento ante la corrosión son las películas de Pt-N con flujos de nitrógeno de 0.25 y 0.75 SCCM ya que estas ofrecen un mayor grado de protección ante la corrosión para el sustrato de acero. Esto desde el punto de vista de la biomédica es muy interesante, ya que diversos estudios han reportado que, aunque los aceros inoxidables se pasivan y auto-protegen en medios corrosivos, la liberación de iones como Ni, Cr o Mo pueden llegar a ser tóxicos para el paciente [21].

### 3.7 ANALISIS DE BIOCOMPATIBILIDAD.

En este apartado se analizaron las propiedades biocompatibles del sustrato de acero AISI 316L y de las películas sintetizadas de Pt y Pt-N con diferentes flujos de nitrógeno por medio de ángulo de mojado y crecimiento celular.

#### 3.7.1 TENSIÓN SUPERFICIAL (ÁNGULO DE MOJADO)

Para el análisis de la tensión superficial, se midieron los ángulos de mojado sobre las superficies del sustrato de acero AISI 316L y los recubrimientos de Pt-N depositados con los diferentes flujos de nitrógeno propuestos como se observa en la figura 52, siguiendo la metodología del numeral 2.10 del presente documento. Una vez se determinan dichos ángulos (*ver tabla 12*), se calcula las componentes polar y dispersiva y la tensión superficial haciendo uso de la ecuación de Owens-WendtKaeble (*Ecuación 15 y 16*). Los resultados se muestran en la tabla 13.



**Figura 52.** Determinación del ángulo de mojado por medio del software measure a) Acero AISI 316L b) recubrimiento de Pt c) d) e) recubrimientos de Pt-N con flujos de nitrógeno de 0.25, 0.50 y 0.75 respectivamente.

Tabla 12. Medidas de los ángulos de contacto.

Líquido/ Materiales	Agua destilada (Grados)	Desviación	Glicerol (Grados)	Desviación
Acero 316L	78,58	5,0559	79,82	4,7301
Pt	81,58	1,7347	77,50	2,3392
Pt-N; N: 0,25	84,08	3,1627	78,00	3,4639
Pt-N; N: 0,50	85,02	2,2921	79,62	2,3810
Pt-N; N: 0,75	84,50	3,5822	78,88	4,4542

Los recubrimientos sintetizados presentaron ángulos menores a 90° característicos de superficies hidrofílicas, pero hay que considerar que tampoco están muy lejos de este valor, lo que indica que tiene un carácter más hidrofóbico que hidrofílico, esto disminuye la humectabilidad de la superficie y desde el punto de vista de la biomédica esto no es muy favorable para un implante.

La humectabilidad de la superficie puede afectar cuatros aspectos principales del sistema biológico (ver figura 53):

- Adhesión de proteínas y otras moléculas a la superficie (acondicionamiento).
- Interacción de las células de tejidos blandos y duros con las superficies que han sido pre-acondionadas.
- Adhesión celular y crecimiento de la biopelícula.
- Tasa de óseo-integración en la clínica (in-vivo).

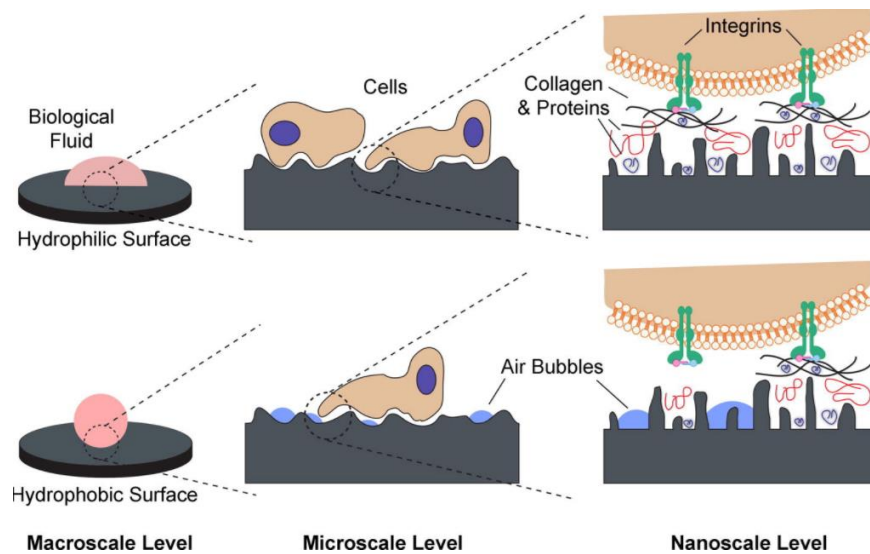


Figura 53. Efecto de la humectabilidad de la superficie en la adhesión celular [23].

Con lo dicho anteriormente y con lo observado en la figura 53, se evidencia el hecho de que la superficie hidrófoba al no poseer una buena humectabilidad, puede generar una desnaturalización parcial de las proteínas, las cuales son necesarias para que la célula se alimente, crezca y forme una biopelícula, disminuyendo la adhesión celular. Además, diversos estudios han mostrado que estas superficies no promueven el crecimiento de las células duras como los osteoblastos [24].

**Tabla 13.** Cálculos de las tensiones superficiales haciendo uso de la ecuación de Owens-WendtKaeble.

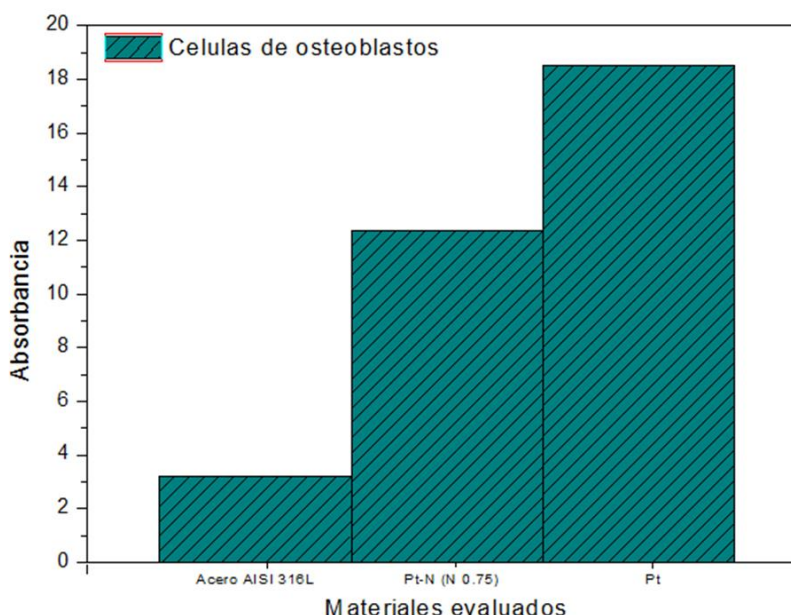
<b>Materiales</b>	<b>Tensión Superficial (dyn/cm)</b>	<b>Componente Dispersiva (dyn/cm)</b>	<b>Componente Polar (dyn/cm)</b>
<b>Acero 316L</b>	27,6019	3,1559	24,4460
<b>Pt</b>	27,6034	12,4306	15,1728
<b>Pt-N 0,25 SCCM</b>	29,3325	17,7644	11,5681
<b>Pt-N 0,50 SCCM</b>	27,3313	15,4762	11,8552
<b>Pt-N 0.75 SCCM</b>	28,1124	16,2476	11,8684

Por otro lado, este tipo de superficies también tiene un impacto importante cuando interactúan con la sangre ya que pueden desencadenar una respuesta inmunológica, como por ejemplo la activación de trombocitos, que conducirán a la formación de coágulos sanguíneos entre el implante y el tejido circundante [25]. Al determinar la tensión superficial del acero 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno, se puede evidenciar que estos materiales pueden no tener una buena respuesta al estar en contacto con la sangre, debido a que las tensiones calculadas no son cercanas a la de este fluido (47.5 dyn/cm). Implantar este material en el cuerpo humano implicaría que el paciente deba ser tratado con antiagregantes para que no sufra algún evento cardíaco [26].

Los resultados muestran que las superficies de los recubrimientos de Pt-N a diferentes flujos de nitrógeno tienen un carácter hidrófobo que influenciará de manera negativa en la respuesta biológica de los materiales, además de que el crecimiento de osteoblastos puede llegar a disminuir.

### 3.7.2 CRECIMIENTO CELULAR.

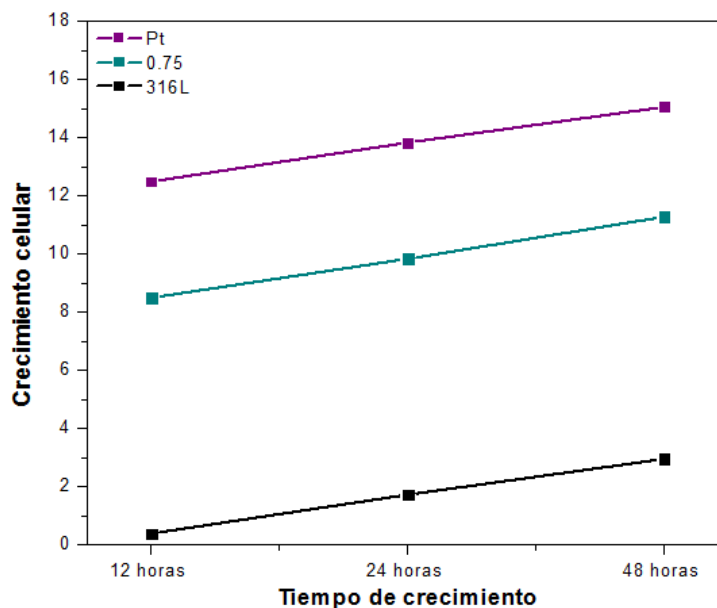
Las pruebas de crecimiento celular se realizaron con las condiciones especificadas en el numeral 2.11. En la figura 54 se muestran los resultados de adhesión celular de las células de osteoblastos.





**Figura 54.** Adhesión de células de osteoblastos en función los sustratos de acero AISI 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM.

Como podemos observar, el sustrato de acero AISI 316L presenta la menor adherencia celular y esto ha sido reportado por otros autores que comenta que la liberación de iones como níquel presentes en la capa pasiva del material, tienden a disminuir la respuesta biocompatible. Al ser recubierto con platino y nitruro de platino se observa un incremento de la adhesión celular en un 74.08% para el recubrimiento de Pt-N y un 82.7% para la película de Pt, siendo esta la que presenta mejor respuesta biocompatible.



**Figura 55.** Crecimiento celular de osteoblastos en función de del tiempo incubación para el sustrato de acero AISI 316L y los recubrimientos de Pt y Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM.

Se observa que el acero inoxidable 316L exhibe un bajo crecimiento celular en comparación con las películas sintetizadas muestran, mayor crecimiento celular con el paso de las horas de incubación. Al igual que en el caso anterior, el recubrimiento de Pt es el que presenta mejor respuesta biocompatible.

Para el caso del recubrimiento de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM se presenta una menor adherencia y crecimiento celular respecto a la película de Pt, indicando que la composición de esta película juega un papel importante en esta propiedad.

Es importante recordar que en los literales 3.1 y 3.2 se comentó sobre la presencia de dos fases que son el Pt y el Pt-N para las películas depositadas con los diferentes flujos de nitrógeno, por lo que es difícil explicar si el crecimiento presentado en esta película está más influenciado por la fase de Pt que por la de Pt-N. En este caso sería pertinente realizar estas pruebas a los otros flujos de nitrógeno y observar si se presentan un incremento del crecimiento y adherencia celular cuando el flujo de nitrógeno disminuye, esto reconocería el hecho de que esa fase de Pt juega un rol importante en la respuesta biológica del material, ya que como hemos observado es el platino quien presenta las mejores propiedades biocompatibles y en el caso del Pt-N se desconoce por la escasa bibliografía como es este comportamiento. Lo que deja como perspectiva el evaluar mayores flujos de nitrógeno donde se garantice solo la formación de Pt-N y así observar realmente como es el comportamiento de este material en las diferentes pruebas.

## REFERENCIAS CAPITULO 2 Y CAPITULO 3

- [1] ASTM E3-11 (2011) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens
- [2] Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. M. De Graef, M. E. McHenry. Cambridge university press, 2007.
- [3] B. Cullity (1978), Elements of X-Ray Diffraction, ilustra, pp. 262.
- [4] W. Oliver, G. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", Journal Materials, vol. 19, pp. 3-20, January 2004.
- [5] D7490, A. (2013). Standard Test Methos for Measurement of the Tension of Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements.
- [6] G. Topalov, G. Ganske, E. Lefterova, U. Schnakenberg & E. Slavcheva. (2005). Preparation and properties of thin Pt–Ir films deposited by dc magnetron co-sputtering. *Science Direct*, vol 36.
- [7] File No 01-078-4707, Inorganic, ICSD Pattern.
- [8] M. Meier, R. W., 2008. Ab initio simulation of the fundamental vibrational frequencies of selected pyrite-type pnictides. *Elsevier*, pp. 38-41.
- [9] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. Perkin-Elmer Corporation-Physical Electronics Division, 199236
- [10] Ramaprabhu y otros, 2013. Platinum–TM (TM ¼Fe, Co) alloy nanoparticlesdispersed nitrogen doped (reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotube) hybrid structure cathodeelectrocatalysts for high performance PEMFC applications. *Nanoscale*.
- [11] Soto, G., 2004. Synthesis of PtNx films by reactive laser ablation. *Elsevier*.
- [12] Robert, T., 1981. Sputtering deposition. XPS and X-ray diffraction characterization of hard nitrogen-platinum thin films. *Journal of Materials Science*.
- [13] J.L. Daurea., K. V. (2017). The effect of coating architecture and defects on the corrosion behaviour of a PVD multilayer Inconel 625/Cr coating. *Science Direct*, 403-412.
- [14] Mosquera, J. (2017). Deposición y evaluación de laspropiedades ópticas y mecánicas de películas de Al/SiO2 obtenidas por la técnica de evaporación térmica mediante calentamiento resistivo. (U. d. Valle, Ed.) Cali, Colombia: Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Indutriales RDAI.
- [15] Nalwa, H. *Handbook of thinn film materials*. California USA: Academic Press.
- [16] J Musil y otros., 2002. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Elsevier*.
- [17] M. Alvarez Vera y otros autores, 2017. TribologicalstudyofathinTiO2 nanolayercoatingon316L steel. *Elsevier*.



- [18] Andrea F. Young y otros autores, 2006. Interstitial dinitrogen makes PtN<sub>2</sub> an insulating hard solid. *The American Physical Society*.
- [19] Zijian Guo y otros autores, 2015. CoCrMo alloy for orthopedic implant application enhanced corrosion and tribocorrosion properties by nitrogen ion implantation. *Elsevier*.
- [20] K. Holmberg, A. Matthews (2000), Tribology of thin coatings, *Ceramics International*, vol. 26, pp. 787-795.
- [21] M. Alvarez Vera y otros autores, 2017. Tribological study of a thin TiO<sub>2</sub> nanolayer coating on 316L steel. *Elsevier*.
- [22] Ruden, A. (2012). Síntesis y caracterización de recubrimientos biocompatibles tipo capa delgada como tratamiento superficial del acero 316L para aplicaciones biomédicas. (U. d. Valle, Ed.) Cali, Colombia: Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI.
- [23] Rolando A. Gittens y otros autores, 2014. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. *Elsevier*.
- [24] Gabriela Strnad y otros autores, 2016. Contact angle measurement on medical implant titanium based biomaterials. *Elsevier*.
- [25] Rolando A. Gittens y otros autores, 2014. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. *Elsevier*.
- [26] Gomez, D. (2011). Hemocompatibilidad de recubrimientos de Ti, TiN y Ti/TiN depositados por magnetron sputtering sobre acero biocompatible 316L. (U. d. Valle, Ed.) Cali, Colombia: Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI.

## CONCLUSIONES

- Por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX), se comprobó la síntesis de películas de platino con una estructura FCC. Además, se encontró que, aunque los patrones de difracción del Pt y Pt-N presentan similitudes atribuidos a que sus estructuras cristalinas son parecidas estas presentan la convolución de dos picos correspondientes al elemento y al compuesto debido al ensanchamiento de los picos y para la película con mayor flujo de nitrógeno se pudo evidenciar este hecho, ya que presentó la deconvolución de dos picos para el plano de reflexión (222), donde claramente es posible atribuir la existencia de dos estructuras correspondientes a Pt y Pt-N, este compuesto presenta una estructura de tipo pirita.
- Los resultados indican que la adición de nitrógeno afecta el comportamiento estructural, pero debido a la presencia del Pt en las películas de Pt-N, no es posible asegurar por medio de DRX la presencia del compuesto. Además, no existen reportes bibliográficos que permitan concluir la formación del Pt-N por medio de esta técnica.
- Por medio de la técnica de XPS se pudo evidenciar la presencia del elemento Pt y el compuesto Pt-N en la película de Pt-N con un flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM, confirmando los resultados obtenidos en DRX. Además, el corrimiento del pico de nitrógeno N1s muestra que esta película está en el rango de formación de los nitruros. También se comprobó por medio del análisis químico EDS, que las películas depositadas a diferentes flujos de nitrógeno, presentan un aumento del N y una disminución del Pt, cuando incrementa el flujo de nitrógeno.
- La presencia de una fase blanda como el Pt y una fase dura Pt-N en las películas de Pt-N depositadas a diferentes flujos de nitrógeno, afectó las propiedades mecánicas del material provocando un incremento de la dureza, mientras que el módulo de elasticidad se mantuvo similar en las películas. Este comportamiento genera que la resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos aumente proporcionalmente con el flujo de nitrógeno.
- El ensayo de rayado dinámico mostró que la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM presentó una mayor adherencia respecto a los otros sistemas de recubrimiento ya que las primeras grietas atribuidas a la falla cohesiva se presentan a los 9.559N, esto debido a que el material posee unas propiedades mecánicas intermedias entre el Pt y los Pt-N depositados en este trabajo. Además, en el ensayo de bola sobre disco esta película presentó un 42.3% de reducción del coeficiente de fricción respecto al sustrato de acero AISI 316L, lo que lo hace un buen candidato en aplicaciones biomédicas, como tratamiento de superficie de este acero.
- Los recubrimientos de Pt y Pt-N depositados a diferentes flujos de nitrógeno reducen la velocidad de corrosión del sustrato de acero AISI 316L hasta un 93%. Los mecanismos de corrosión presentados en las películas fueron por picado con ataque de cloruros como se observó en las micrografías SEM. Además, la película de Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.75 SCCM presentó mayor velocidad de corrosión respecto a las películas de Pt-N trabajadas, lo que se le atribuye muy

probablemente a los esfuerzos residuales generados durante el proceso de deposición.

- Las películas presentaron ángulos de contacto cercanos a los 90° mostrando que la superficie tiene un comportamiento más hidrofóbico que hidrofílico, generando una baja humectación, que puede provocar una baja adhesión de proteínas, las cuales son necesarias para que la célula se alimente y crezca, por lo que este tipo de superficie no promueve un rápido crecimiento de células de osteoblastos. Además, la tensión superficial de todos los recubrimientos fue más bajas respecto a la de la sangre, esto podría generar la formación de trombos entre el material y el tejido circundante, por lo que se requiere de una evaluación de hemólisis para determinar dicha influencia.
- La prueba de adhesión y crecimiento celular muestra que los recubrimientos de Pt y Pt-N depositado con un flujo de 0.75 SCCM presenta una mejor respuesta biológica respecto al sustrato de acero AISI 316L. Además, la película de Pt-N evaluada presenta menor crecimiento y adherencia de osteoblastos comparada con la película de Pt, pero debido a la presencia de la fase Pt y Pt-N presentes en este material, es difícil atribuir si este efecto está influenciado por la fase del Pt-N.
- El recubrimiento que presentó las mejores propiedades tribológicas y de adherencia fue el Pt-N con flujo de nitrógeno de 0.25 SCCM al exhibir una buena combinación de propiedades mecánicas. Además, este, también mostró una buena resistencia a la corrosión respecto al sustrato. Estos resultados muestran que esta película es la más óptima para tratar la superficie del acero 316L y ser aplicadas en la biomédica, pero sería pertinente realizar las pruebas biológicas para saber cómo es su comportamiento en el crecimiento y adhesión de células de osteoblasto.

## PERSPECTIVAS

Analizar las películas de Pt-N con flujos de 0.25 y 0.50 SCCM por medio de XPS y observar como es la influencia del nitrógeno en la formación del nitruro y las energías de enlace.

Analizar la respuesta biocompatible de las películas de Pt-N depositadas con flujos de nitrógeno de 0.25 y 0.50 SCCM bajo las mismas condiciones con las que se evaluaron los otros materiales en este trabajo, con el fin de determinar si las fases de Pt y Pt-N aumentan el crecimiento y adhesión de células de osteoblastos al disminuir el flujo de nitrógeno.

Realizar un estudio de recubrimientos de Pt-N con flujos de nitrógeno mayores a 0.50 SCCM. Esto con el fin de poder encontrar la composición en donde solo se presente el compuesto de nitruro de platino y no la deconvolución de ambos materiales como sucedió en este trabajo.

Una vez garantizado que se forma solo Pt-N, evaluar si el tipo de estructura cristalina formada es de tipo pirita y observar su influencia en las propiedades mecánicas, tribológicas y de adhesión, así como también su respuesta en las propiedades biológicas.